Н. Ф. Мелащенко

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«БЕЛАРУСЬ»

Н. Ф. Мелащенко

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

СПРАВОЧНИК

Минск
«Беларусь» 1987

ББК 34.663я2
М 47
УДК 621.315.6 : 621.357.74(035.5)

Рецензент **В. В. Михневич**,
кандидат физико-математических наук

Мелащенко Н. Ф.

М 47 Гальванические покрытия диэлектриков: Справочник. — Мн.: Беларусь, 1987. — 176 с.

Приведены данные по выполнению всех операций технологических процессов получения покрытий: методика приготовления растворов и электролитов, их составы, режимы обработки в них, корректирования и эксплуатации, основные неполадки, возможные при процессах нанесения покрытий, их причины и способы устранения. Описаны классификация, свойства и область применения гальванических покрытий на диэлектриках.

Для ИТР, мастеров и квалифицированных рабочих гальванических цехов.

М $\frac{2704070000-153}{\text{М } 301(03)-87}$ 74—87 ББК 34.663я2

© Издательство «Беларусь», 1987

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические металлопокрытия пластмасс и других диэлектриков получили широкое распространение для защитно-декоративной отделки разнообразных изделий и для технических целей при изготовлении различных машин и приборов (особенно радиотехнических и электронных). Область и масштабы применения этих покрытий с дальнейшим развитием техники постоянно увеличиваются. Это обусловлено тем, что нанесение металлопокрытий на диэлектрики * позволяет получать специфические композиционные материалы с очень ценным сочетанием физико-механических, химических и эксплуатационных свойств металла и диэлектрика в одной и той же детали. Так, пластмассы, на которые нанесены гальванические металлические покрытия, приобретают более декоративный внешний вид металлов и лучшие гигиенические, органолептические и физико-механические характеристики (повышенные износостойкость, отражательная способность, теплостойкость, твердость, механическая прочность, стойкость к растворителям, свету, атмосферным и иным воздействиям и т. п.). Они в 4—9 раз легче, чем металлы, обладают более высокой коррозионной стойкостью, меньшей газо- и звукопроницаемостью, тепло- и электропроводностью. Изготовление их почти на 50 % проще и дешевле, так как пластмассы имеют меньшую стоимость, легче перерабатываются, не требуют выполнения таких трудоемких и дорогостоящих операций по механической отделке поверхности, как шлифование и полирование, из них можно получать детали практически любой конфигурации.

Применение диэлектриков с металлическими покрытиями позволяет заменять легкие сплавы и цветные металлы (например, цинковые сплавы при изготовлении многих изделий сложной конфигурации), резко снижать массу и себестоимость конструкций, соединять детали пайкой, придавать их поверхности свойства металлов (электропроводность и магнитные свойства, экранирование от воздействий электрического и магнитного полей, газовых разрядов, дру-

---

* Этот процесс часто называют металлизацией, хотя термин «металлизация» является традиционным для определения способа получения покрытий распылением расплавленного металла и регламентирован ГОСТ 9.008—82 и 9.304—84 (СТ СЭВ 4202—83).

гих излучений и т. д.), значительно расширять номенклатуру декоративной отделки поверхности, изготовлять изделия новых сложных форм, предохранять полимеры от старения и механических повреждений, придавать им негорючесть, продлевать срок их службы, обеспечивать стабильность форм и размеров изделий из них при тепловых нагрузках. При этом в широких пределах можно изменять номенклатуру гальванических покрытий, их толщину и фактуру (особенно по декоративному блеску). В некоторых случаях покрытия наносят и на отдельные части деталей, что придает изделиям оригинальные и прочие свойства.

Технологию нанесения гальванопокрытий диэлектриков применяют и в гальванопластике для получения и размножения пресс-форм, инструмента и других изделий, изготовление которых другими способами неэкономично, нецелесообразно или вообще невозможно. Для осуществления технологических процессов нанесения гальванических покрытий не требуется дорогое и дефицитное оборудование.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Свойства диэлектриков с покрытиями

Металлопокрытия, наружный слой которых нанесен гальваническим способом, независимо от способа получения электропроводного подслоя классифицируют как гальванические.

В зависимости от способа получения электропроводного подслоя различают химико-гальванические, лакокрасочно-гальванические, конденсационно-гальванические и другие покрытия диэлектриков.

По назначению гальванические металлопокрытия, получаемые на диэлектриках, делят на защитно-декоративные и специальные. Первые из них предназначены для придания поверхности декоративных свойств с одновременной защитой ее от воздействия окружающей среды, вторые — для решения разнообразных технических задач, определяемых в основном природой металла и структурой покрытия (обеспечение электропроводности, теплопроводности, магнитных и оптических свойств, экранирование от электромагнитных воздействий и излучения, увеличение химической стойкости и др.).

Металлопокрытия диэлектриков классифицируют также по группам материалов, на которые наносят покрытия (полимеры, неорганические диэлектрики), и отдельным их видам (пластики АБС, полипропилен, стекло, керамика и т. д.), по наносимым покрытиям (никелевые, медные, серебряные и др.) и технологическим особенностям их получения (насыпью или на подвесках, в автоматических линиях или с ручным обслуживанием и т. д.).

Среди гальванопокрытий диэлектриков преобладают защитно-декоративные покрытия полимеров. Доля же специальных покрытий не превышает 10 % площади обрабатываемой поверхности всех диэлектриков. Причем большинство таких покрытий тоже приходится на полимеры.

Свойства диэлектриков с гальваническими металлопокрытиями зависят от природы исходных материалов и технологии получения деталей и покрытий. Основным показателем для их практического применения является прочность сцепления покрытия с основой. От ее величины зависят и другие свойства получаемого композиционного материала (например, стойкость к перепаду температуры, износо-, теплостойкость и др.).

Наименьшая допустимая прочность сцепления защитно-декоративного покрытия с полимерной основой составляет

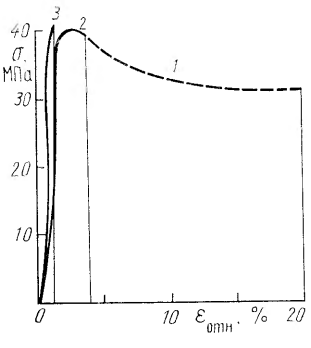


Рис. 1. Диаграмма растяжения пластика АБС (терлуран КП-2540):

1—без покрытия; **2**—с покрытием М7; **3**—с покрытием М7.Н7 (прочность сцепления покрытия с основой 1,6 кН/м)

0,35—0,5 кН/м. Для разнообразной фурнитуры и приборов бытового назначения приемлемой является прочность сцепления 0,5—0,7 кН/м, для большинства деталей средних размеров, эксплуатируемых на открытом воздухе со значительным перепадом температуры, — 0,7—1,2 кН/м при отслаивании или 14—24 МПа — при отрыве покрытия. В отдельных случаях (например, для крупных деталей) прочность сцепления увеличивают до 1,4—2,0 кН/м и более.

Для покрытий специального назначения прочность сцепления чаще всего не должна быть менее 0,25—0,3 кН/м при их отслаивании или 5—6 МПа — при отрыве.

Теплостойкость и стойкость диэлектриков к перепаду температуры определяются многими факторами, среди которых наиболее важными являются: величина разности коэффициентов линейного теплового расширения диэлектрика и покрытия, соотношение толщины отдельных участков детали, а также слоев покрытия, применяемая его система (см. с. 11), прочность сцепления с основой, величина внутренних напряжений в покрытии и в детали.

Теплостойкость большинства пластмасс с гальванопокрытиями увеличивается в среднем на 15—20 % по сравнению с пластмассами без покрытия, что обусловлено высокой отражательной способностью металлов (серебряные покрытия, например, отражают до 95 % светового и теплового излучения) и хорошей их теплопроводностью, обеспечивающей равномерное рассеяние тепла по всей поверхности детали. Благодаря никелевому покрытию толщиной 38 мкм теплостойкость деталей из полипропилена возрастает почти до 170 °С, а из полисульфона — до 184 °С. Рабочий интервал температуры пластиков АБС с металлическим покрытием от −50 до +120 °С, полиэтилена — от −70 до +120 °С, пресс-материала типа АГ-4 — от −60 до +200 °С, поливинилхлорида — от −24 до +95 °С.

1. Механическая прочность пластмасс с гальваническим металлопокрытием и без него*

Пластмасса	Покрытие	Разрушающее напряжение, МПа		Модуль упругости, МПа	
		при растяжении	при изгибе	при растяжении	при изгибе
АБС-сополимер сайколак ЕП-3510	М30.Н7,5.Х0,2	50 / 38	82,5 / 59	4120 / 2130	6180 / 2130
АБС-сополимер новодур ПМ/2Ц	М18.Н9.Х0,2	108 / 88	—	—	7350 / 2160
Сополимер АБС-2020	М50	43 / 38	— / 50	— / 2190	— / 1600
Полисульфон	Н30.Н7,5.Х0,2	—	144 / 105	—	11800 / 2750
Полипропилен общего назначения	Н30.Н7,5.Х0,2	39 / 34	104 / 51	5000 / 1250	—
Фенопласт	М20,3	62 / 53	100 / 82	—	—
Стеклопластик	М15.Н10.Х2	49,9 / 48,7	51,0 / 46,6	2880 / 2720	—
Полистирол	М20,3	43 / 33	101 / 88	—	—
Ацетат целлюлозы	М20,3	41 / 39	53 / 45	—	—
Поливинилхлорид	М7,6.Кд12,7	60 / 50	140 / 80	—	3100 / 2400

* В числителе — показатели пластмассы с покрытием, в знаменателе — без него.

Для повышения стойкости к перепаду температуры материалы диэлектрика и покрытия подбирают таким образом, чтобы коэффициенты их линейного теплового расширения как можно незначительнее отличались по величине, наносят эластичный подслой меди или никеля, компенсирующий напряжения диэлектрика, используют детали с минимальными внутренними напряжениями, увеличивают прочность сцепления покрытия с основой.

После нанесения металлопокрытий на пластмассы механическая прочность полученного композиционного материала, как правило, повышается (табл. 1) по сравнению с

2. Некоторые физико-механические свойства пластика АБС-2020

Показатели	Величина показателей пластика	
	без покрытия	с покрытием
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м²	1500	3200
Относительное удлинение при растяжении, %	21,0	10,5
Температура коробления (с отжигом в течение 2 ч), °С	80,5	88,5

пластмассами, возрастают также ударная вязкость (табл. 2) (от 1,1 до 3 раз), твердость и жесткость (рис. 1). Вследствие этого он становится более хрупким, уменьшаются величина удлинения при растяжении (иногда в 2 раза и более) и стойкость к циклическим нагрузкам.

Особенности поверхности диэлектриков с металлическим покрытием полностью определяются свойствами нанесенного металла. Так, пластмассы, поверхность которых покрыта слоем хрома, имеют те же износостойкость, светоотражение, цвет, коэффициент трения при умеренных нагрузках и другие показатели, что и хромированные металлические поверхности.

Диэлектрики с металлическими покрытиями, как правило, более устойчивы к коррозии, чем металлы с такими же покрытиями. Это обусловлено тем, что диэлектрики не участвуют в образовании гальванических микропар. Если появляется очаг коррозии, то он не углубляется, как у металлической основы, а распространяется вдоль подслоя. Причем в процессе коррозии разрушается прежде всего подслой электрохимически осажденной меди, что вызывает появление на поверхности покрытия зеленых или темно-коричневых пятен. Затем корродирует подслой химически осажденного покрытия, и в первую очередь никеля. При этом появляются точечные вздутия, уменьшается прочность сцепления, а впоследствии покрытие разрушается и отслаивается от основы.

Внешний вид защитно-декоративных гальванопокрытий деталей из пластмасс, эксплуатируемых на открытом воздухе, не изменяется в течение 2,5—3,5 лет.

На коррозионную стойкость покрытий влияют особенности диэлектрика, способ активации его поверхности, природа электропроводного подслоя, система покрытий. Более стойкими при прочих равных условиях являются покрытия

3. Органолептические свойства водных вытяжек полистирола при 20 °С

Полистирол	Продолжительность выдержки, ч	Органолептический показатель, баллы	
		запах	привкус
Первичный без покрытия	24	3,6	3,4
	72	3,8	3,6
	240	4,1	3,9
Вторичный без покрытия	24	3,4	3,4
	72	3,7	3,6
	240	3,8	4,0
С металлическим гальванопокрытием	24	0,3	0,3
	72	0,2	0,2
	240	0	0

с медным электропроводным подслоем на полипропиленовой основе.

Для повышения коррозионной стойкости покрытий увеличивают толщину внешнего слоя никеля, применяют более коррозионно-стойкие системы покрытий (двух-, трехслойные или сил-никелевые с внешним микропористым или микротрещиноватым хромовым слоем и др.).

Пластмассы с металлическими покрытиями обладают улучшенными органолептическими (табл. 3) и гигиеническими (табл. 4) свойствами при контакте с пищевыми средами, так как внешний слой таких покрытий препятствует диффузии из пластмасс веществ с низкой молекулярной массой.

Применение гальванопокрытий диэлектриков

Гальванические металлопокрытия диэлектриков находят широкое и разнообразное практическое применение во многих отраслях машиностроения. Наибольший объем их приходится на автомобильную и приборостроительную промышленность.

В автомобилестроении их используют в основном для защитно-декоративной отделки эмблем, ручек, корпусов катафотов и приборов, решеток радиаторов, разнообразных обрамлений (для приборов, фар, зеркал и т. д.), прикрывающих колпачков внутренней и внешней отделки, крючков, надписей, колпаков для колес и других деталей из пластмасс.

4. Интенсивность миграции стирола в модельные среды

Полистирол марки УПМ-0508	Продолжительность выдержки, ч	Содержание стирола в средах, мг/л				
		дистиллированная вода	5%-й раствор поваренной соли	3%-й раствор поваренной соли	20%-й раствор этилового спирта	40%-й раствор этилового спирта
Первичный без покрытия	24	0,02	0,01	0,02	0,22	0,40
	72	0,04	0,03	0,03	0,24	0,60
	240	0,05	0,04	0,05	0,43	0,65
Вторичный без покрытия	24	0,02	0,03	0,02	0,14	0,17
	72	0,03	0,04	0,05	0,28	0,38
	240	0,06	0,05	0,06	0,46	0,42
Первичный (гранулы)	24	0,02	0,02	0,03	0,12	0,30
	72	0,03	0,05	0,04	0,28	0,37
	240	0,06	0,08	0,06	0,54	0,74
Вторичный (гранулы)	24	0,03	0,02	0,04	0,18	0,32
	72	0,05	0,05	0,04	0,26	0,42
	240	0,07	0,08	0,08	0,48	0,68
С гальваническим металлопокрытием	24	Не обнаружен				
	72					
	240					

В приборостроении, радио- и электротехнической промышленности металлопокрытия пластмасс применяют при изготовлении кнопок и рукояток управления, различных знаков, декоративных решеток, панелей и окантовок, надписей, корпусов приборов (в том числе часов) и т. д. Значительная часть покрытий в этих отраслях промышленности приходится на специальные (изготовление электропроводных элементов деталей, волноводов, деталей электрических и магнитных экранов, интегральных схем, шрифтов и др.). Особо важное значение здесь имеют процессы нанесения покрытий на пластмассы в производстве печатных плат, где на поверхности и в отверстиях диэлектрика (главным образом гетинакса) наносят слой металла, необходимый как для впаивания, так и соединения проводников, расположенных на обеих сторонах печатной платы.

В области точного приборостроения и радиоэлектроники получили распространение специальные металлопокры-

5. Гальванические покрытия диэлектриков

Покрытие	Условное обозначение по ГОСТ 9.306—85 наиболее употребительного варианта	Назначение покрытия
Никелевое блестящее толщиной 6—12 мкм на электропроводном подслое (полученном любым способом), матовой меди толщиной 3—9 мкм и блестящей меди толщиной 6—12 мкм	э.М6.м.М6.б.Н6.б	Защитно-декоративное
Никелевое блестящее толщиной 6—12 мкм на подслое химического никеля, матового или полублестящего никеля толщиной 3—9 мкм и блестящей меди толщиной 9—18 мкм	Хим.Н.Н3.м.М9.б.Н6.б	Защитно-декоративное
Никелевое черное на подслое химического никеля, матовой меди толщиной 3—9 мкм, блестящей меди толщиной 6—12 мкм и блестящего никеля толщиной 6—12 мкм с частичным механическим полированием рабочей поверхности (отделка под цвет чернёного серебра)	Хим.Н.М6.м.М6.б.Н6.б.Н.ч.мп	То же
Медное блестящее толщиной 6—12 мкм на подслое химического никеля и матовой меди толщиной 3—9 мкм, химически или электрохимически окрашенное, с частичным механическим полированием рабочей поверхности, защищенное бесцветным лаком (отделка под цвет старой меди)	Хим.Н.М6.м.М9.б.окр.мп.лак	—»—
Никелевое блестящее толщиной 6—9 мкм на подслое химического никеля и матового никеля толщиной 3—6 мкм, получаемое насыпью	Хим.Н.Н3.м.Н6.б	—»—
Хромовое блестящее толщиной 0,3—0,5 мкм на подслое химического никеля или химической меди, матовой меди или мато-	Хим.Н.М6.м.М6.б.Н6.б.Х.б; Хим.Н.Н3.м.М9.б.Н6.б.Х.б	То же, деталей с повышенными декоративными свойствами

Продолжение табл. 5

Покрытие	Условное обозначение по ГОСТ 9.306—85 наиболее употребительного варианта	Назначение покрытия
вого никеля толщиной 3—12 мкм, блестящей меди толщиной 6—18 мкм и блестящего никеля толщиной 6—18 мкм	Хим.Н.М6.м.М12.б.Н9.б.Х.б	То же, деталей, эксплуатируемых преимущественно на открытом воздухе
	Хим.Н.М6.м.М18.б.Н12.б.Х.б	То же, деталей, эксплуатируемых на открытом воздухе при наличии механических воздействий
Медное толщиной 6—24 мкм на подслое химической меди или химического никеля	Хим.М.М12	Создание электропроводности, экранирование
	Хим.Н.М12	
Медное толщиной 24—30 мкм на подслое химической меди	Хим.М.М24	Создание электропроводности на печатных платах
Серебряное толщиной 9—15 мкм на подслое химической меди и меди толщиной 12—18 мкм	Хим.М.М12.Ср9	То же
Сплав олово — свинец толщиной 9—18 мкм на подслое химической меди и меди толщиной 12—18 мкм	Хим.М.М12.О-С12	Обеспечение пайки
Сплав олово — висмут толщиной 6—12 мкм на подслое химической меди и меди толщиной 12—18 мкм	Хим.М.М12.О-Ви6	То же

тия полимеров и неорганических диэлектриков, используемые для изготовления сложных электрических схем, в состав которых входят проводники, сопротивления, индуктивности, емкости и т. п. элементы, а также экраны, предохраняющие от воздействия электромагнитных, высокочастотных и импульсных полей, газовых разрядов и других излучений.

Защитно-декоративные покрытия пластмасс широко применяют при изготовлении пуговиц, разнообразных украшений, окантовок, пряжек, деталей зонтов, мебельной фурнитуры и предметов быта (различная фурнитура для шкафов и столов, ручки и эмблемы для холодильников, стиральных машин и иных бытовых приборов, дверные ручки, номера, надписи, колпачки авторучек и другие детали письменных принадлежностей, оправы очков, игрушки, медали, значки, декоративные панно, кронштейны для полок, обложки для книг, столовые приборы, ювелирные изделия, пудреницы, упаковка для губной помады, пепельницы, рукоятки кранов и прочая сантехническая арматура и т. д.).

Несмотря на то, что процесс нанесения гальванических металлопокрытий пластмасс в промышленном масштабе освоен сравнительно недавно (в 1963—1964 гг., когда был налажен многотоннажный выпуск пластика АБС, специально предназначенного для нанесения гальванопокрытий), область и объем их применения расширяются весьма быстрыми темпами.

Чаще всего используемые в технике системы гальванических покрытий диэлектриков и условные обозначения наиболее употребительного в технической документации их варианта приведены в табл. 5.

Среди приведенных в таблице самыми распространенными являются защитно-декоративные трехслойные покрытия системы медь—никель—хром. Широко применяются и двухслойные медно-никелевые покрытия. Из специальных чаще других используются медные покрытия печатных плат.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Диэлектрики, используемые для нанесения покрытий

Нанести гальваническое покрытие можно практически на любой диэлектрик. Но при этом необходимо, чтобы: а) наносимое покрытие имело достаточно прочное сцепление с основой; б) диэлектрик и покрытие обладали определенными физико-механическими свойствами, обусловли-

вающими именно их совместное применение; в) диэлектрик имел такие химические свойства, которые позволяли бы его легко обрабатывать в приемлемых растворах и оборудовании; г) применяемые материалы были доступными, а технологический процесс нанесения покрытий — экономически эффективным.

Однако соответствует этим требованиям весьма ограниченная номенклатура диэлектриков. Фактически для получения защитно-декоративных покрытий используют только модифицированные пластмассы, т. е. специально изготовленные для этих целей. Они отличаются постоянством состава и структуры и, как правило, не содержат большого количества наполнителей и вспомогательных веществ (красителей, стабилизаторов, пластификаторов и др.). Пригодность их к нанесению гальванопокрытий предопределяется показателями самого полимера и особенно его поверхностного слоя толщиной 1—2 мкм.

Из таких пластмасс наибольшее практическое применение получили пластики АБС (их доля в общем потреблении составляет почти 90 %). Они представляют собой сополимер акрилонитрила, стирола и бутадиена (каучука). Причем сополимер первых двух компонентов является каркасом (твердой фазой) пластмассы, в котором равномерно распределены макромолекулы полибутадиена в виде глобул диаметром 0,1—1,0 мкм. Благодаря такому строению пластики АБС легко обрабатываются в растворах травления с получением довольно высокой прочности сцепления с металлом — до 3 кН/м (в среднем 1,0—1,2 кН/м). В то же время они обладают значительной механической прочностью и химической стойкостью, легко перерабатываются в детали с высококачественной поверхностью всеми способами, возможными для термопластов.

В СССР специально для нанесения химико-гальванических покрытий выпускается привитой сополимер стирола марки АБС-2020 высшего сорта (ТУ 6-05-1587—84) (табл. 6). Остальные же марки сополимеров АБС (например, АБС-2020 1 сорта, АБС-2020-32, АБС-2020-60) обеспечивают меньшую прочность сцепления с металлом, хотя она и выше, чем у других пластиков.

Расширяется область применения и полипропилена. Он имеет высокие механические и химические показатели и состоит из аморфной и кристаллической фаз. При формовке аморфная фаза включается в промежутки между глобулами кристаллической фазы, что способствует избирательности травления поверхности полипропилена с получением оптимальной шероховатости. По сравнению с пластиками АБС у полипропилена более низкие водопоглощаемость и стоимость и бóльшие стойкость к атмосферным воздействиям, термостойкость и прочность сцепления с металлом

6. Физико-механические свойства пластика АБС-2020

Показатели	АБС-2020 высший сорт	АБС-2020 первый сорт
Внешний вид	Гранулы диаметром не более 3 мм длиной 2—5 мм	
Массовая доля воды, %, не более	0,3	0,3
Ударная вязкость по Изоду, Дж/м, не менее	245	196
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	38,2	35,3
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	22	15
Массовая доля остаточных мономеров, %, не более:		
стирола	0,1	0,1
акрилонитрила	0,003	0,003
Температура размягчения по Вика, °С, не менее	97	97
Температура размягчения при изгибе, °С, не менее	100	98
Текучесть расплава, г/10 мин, не менее:		
при 220 °С и нагрузке 10 кг	5	4,5
при 210 °С и нагрузке 21,6 кг	20	20
Плотность, г/см^3	1,04	1,04
Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	76	76
Коэффициент линейного теплового расширения, 10^{-5}/°С	8,0	8,0
Усадка при литье под давлением, %	0,3—0,7	0,3—0,7
Твердость по Роквеллу (шкала R)	110—115	110—115
Твердость по Бринеллю при 20 °С, МПа	156	156
Модуль упругости при статическом изгибе, МПа	1570—1760	1570—1760
Водопоглощение за 24 ч при 20 °С, %	0,2	0,2
Удельное объемное электросопротивление, Ом·см	$4 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц, не более	2,9	2,9
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц, не более	0,008	0,008

(2,5—3,5 кН/м, в отдельных случаях—8—10 кН/м). Кроме того, у него ниже напряженность поверхностного слоя и проще технология изготовления из него деталей, но выше коэффициент линейного теплового расширения, что предопределяет значительную усадку.

Полипропилен с металлопокрытиями применяют в автомобильной промышленности для деталей больших размеров, работающих на открытом воздухе, а также при изготовлении деталей сантехнического оборудования, соприкасающихся с горячими водными средами.

Из других пластмасс, нашедших применение в практике нанесения гальванопокрытий, можно отметить полисульфон и поликарбонат. Они позволяют получать довольно высокую прочность сцепления (для полисульфона она может достигать 2,8—4,0 кН/м, поликарбоната—2,6 кН/м). Благодаря своим физико-механическим характеристикам (в частности, повышенной теплостойкости и ударной вязкости) их применяют преимущественно для изготовления деталей специального назначения.

Гальванические покрытия наносят также на полифениленоксид. По сравнению с известными пластмассами он имеет самый низкий коэффициент линейного теплового расширения, высокую термостойкость и стойкость к перепаду температуры. Но он применяется только в особых случаях.

Представляет интерес и полистирол. По своей структуре и свойствам он очень близок к пластмассам типа АБС, но широкого практического применения не получил из-за недостаточного сцепления покрытия с основой. Его применение возможно для деталей, к которым не предъявляются высокие требования по термостойкости и механическим свойствам.

Для специальных целей покрытия наносят и на другие пластмассы: полиэтилен, полиамиды (в том числе найлон), полиэфиры, полиацетали и т. д. В гальванопластике, например, для изготовления моделей широко применяют полиакрилаты (чаще всего полиметилметакрилат), эпоксидные компаунды и поливинилхлорид (в основном пластизоль), на которых получают покрытия толщиной до 1 мм и более. Иногда покрывают и такие материалы, как восковые композиции, дерево, гипс, картон, бумагу, полиуретан и др.

При изготовлении электропроводных элементов на диэлектриках применяют термореактивные пластмассы (пресс-материал типа АГ-4, карболиты, фенолоформальдегидные и эпоксидные стеклопластики, гетинакс), а также неорганические диэлектрики (керамика, фарфор, стекло, кварц, слюда, ситаллы). Большинство этих материалов характеризуются повышенными электроизоляционными свойствами, малыми деформациями при воздействии более высокой температуры и повышенной хрупкостью. В некоторых случаях покрытия формируют и на полупроводниках (кремний, арсенид галия и др.), ферритах, графите, алмазе, углеродных волокнах и др. Номенклатура диэлектрических материалов, применяемых для нанесения на них гальванических покрытий, непрерывно расширяется.

Прочность сцепления

Прочность сцепления металлического покрытия с основой зависит от природы диэлектрика, способов и режимов его переработки в детали, качества подготовки поверхности и других факторов. В значительной степени она определяется толщиной получаемого покрытия и механической прочностью поверхностного слоя диэлектрика глубиной 1—2 мкм.

У пластиков АБС прочность сцепления зависит также от количества и величины макромолекул полибутадиена и равномерности распределения их в поверхностном слое.

Природа металла (медь, никель, их сплавы), осаждаемого непосредственно на диэлектрик, мало влияет на прочность сцепления, особенно после сушки покрытия на воздухе в течение 5—10 ч. Одинако у химически осажденных серебра и золота прочность сцепления значительно ниже (рис. 2).

Прочность сцепления у разных диэлектриков может колебаться от нескольких сотых до 14 кН/м при отслаивании покрытия.

Согласно наиболее популярной теории механического зацепления, на поверхности, подготовленной к нанесению покрытия, содержится большое количество микроуглублений (у пластиков АБС—до 60 млн. на 1 см²). В них прони-

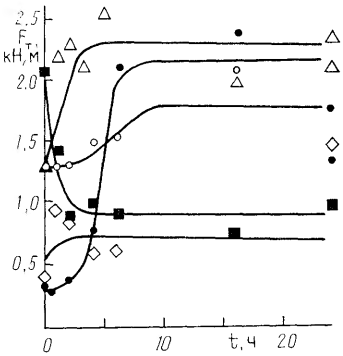


Рис 2. Зависимость прочности сцепления ($F_т$) металлического покрытия с пластмассой от продолжительности сушки (t) после химического осаждения подслоя:
△—меди; ●—сплава никель-бор; ○—сплава никель-фосфор; □—серебра; ◇—золота

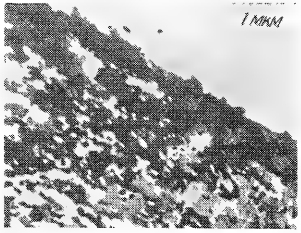


Рис. 3. Электронномикрофотография разреза поверхностного слоя пластика АБС, покрытого медью химическим способом

кает осаждаемый химическим способом металл и при их заполнении образует механическое зацепление типа «ласточкин хвост» (рис. 3). Чем больше таких зацеплений и прочность каждого из них, тем выше прочность сцепления между поверхностью диэлектрика и сформированным на нем металлическим покрытием. Эта теория хорошо объясняет образование прочной связи с пластмассами гетерогенного строения, с поверхностного слоя которых при травлении легко удаляется одна из фаз: у сополимеров АБС — глобулы полибутадиена, у полипропилена и некоторых других пластмасс — аморфная фаза, или мономеры. Однако она не объясняет, почему с течением времени увеличивается прочность сцепления, а также отчего она уменьшается вследствие коррозионных процессов.

Другая теория учитывает химическое взаимодействие между металлом покрытия и диэлектриком за счет ван-дер-ваальсовых и дипольных сил. Она, как и механическая, подтверждается экспериментальной зависимостью прочности сцепления от толщины металлического покрытия.

Исходя из обеих теорий, можно считать, что шероховатость является необходимым, но недостаточным условием получения высокой прочности сцепления металлического покрытия с диэлектриком. На нее также влияют: прочность самого диэлектрика, так как разрушение обычно происходит в его приповерхностном слое; наличие на поверхности определенных функциональных групп; энергетическое состояние поверхности, обусловленное преимущественно распределением напряжений при химической и тепловой обработке.

Величину прочности сцепления устанавливают разными способами. Наиболее распространенными из них являются: отрыв (рис. 4, *а*), отслаивание полоски с постоянной скоростью (рис. 4, *б*) и постоянной нагрузкой (рис. 4, *в*).

Для ориентировочного сравнения прочности сцепления, определенной способом отрыва ($F_н$, МПа) и отслаивания ($F_т$, кН/м) медных покрытий толщиной 25 — 40 мкм, можно использовать соотношение $F_н \approx 20F_т$.

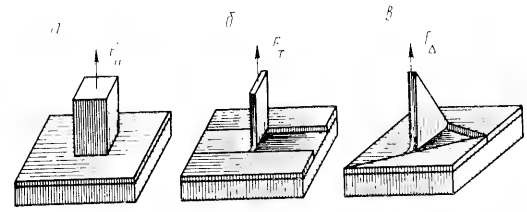


Рис. 4. Принципиальные схемы измерения прочности сцепления способом отрыва (**а**), отслаивания полоски с постоянной скоростью (**б**) и постоянной нагрузкой (**в**)

Конструирование деталей

Конструкция деталей из пластмасс и других диэлектриков, предназначенных для нанесения гальванических покрытий, должна отвечать не только функциональным, но и технологическим требованиям. Наиболее приемлемой, с точки зрения специфики нанесения гальванических покрытий, считают конструкцию (табл. 7) с одинаковой толщиной стенок без резко выступающих или углубленных элементов, узких и глубоких щелей, отверстий и впадин. Нежелательны также большие гладкие поверхности, острые углы, ребра и кромки. Толщина стенок деталей должна быть достаточной для того, чтобы они не деформировались в процессе обработки.

В деталях, обработку которых производят на подвесках, следует предусматривать места для контактов. Для этого можно использовать отверстия, пазы, щели, кромки или выступы на нерабочей (нелицевой) стороне детали. Иногда целесообразно в качестве контакта оставить литник, который удаляют после нанесения покрытия.

Переработка пластмасс

Способ и режим переработки пластика в детали существенно влияют на качество получаемых покрытий, и в первую очередь на прочность сцепления их с основой.

Максимальную прочность сцепления (рис. 5) достигают при изготовлении деталей прессованием и экструзией. Однако наибольшее распространение получил такой высокопроизводительный способ, как литье под давлением.

Установлено, что при переработке пластика АБС этим способом прочность сцепления тем выше, чем выше температура расплава и меньше скорость впрыска и давление литья (рис. 6).

7. Требования к элементам конструкции деталей, предназначенных для нанесения гальванических покрытий

Элемент конструкции	Основные требования
Плоские поверхности, стенки	Площадь $\leqslant$0,1 дм^2, толщина $\geqslant$2,5 мм и как можно более равномерная, отношение максимальной толщины к минимальной $\leqslant$2, выпуклость на 100 мм длины — 1—2 мм. Желательна рельефная неглубокая рисунчатость
Торцы, кромки	Предпочтительны округлые буртики общей толщиной $\leqslant$1,5 толщины стенки
Ребра жесткости	Нежелательны. Недопустима прямоугольность их формы. Отношение толщины ребра к толщине стенки детали — 0,5—0,7, а высоты к толщине стенки детали $\leqslant$2. Отношение расстояния между ребрами к толщине стенки ребра $\geqslant$4
Радиусы закругления	Внутренние — 3 мм, внешние — 1,5 мм (0,4 - 0,8 толщины стенки, но $\geqslant$0,5 мм)
Углы	Предпочтительны >90°. Острые и прямые нежелательны. Закругления углов $\geqslant$0,5 мм
Отверстия, углубления	Круглого сечения, желательно сквозные. Отношение диаметра к глубине $\geqslant$0,5. Радиус закругления дна $\geqslant$3 мм
Пазы	Отношение ширины к глубине $\geqslant$2. Нежелательна прямоугольная их форма
Решетки	Отношение ширины отверстия к ширине перемычки $\geqslant$1, а ширины отверстия к толщине решетки $\geqslant$0,5. Ширина перемычки $\geqslant$1,5 мм. Желательны уклоны 5° и изгиб решетки радиусом в 5—10 раз больше ее ширины
Резьба	Грубая метрическая диаметром $\geqslant$5 мм. Глубина отверстия на 30% больше длины нарезки. Не рекомендуется нарезка механическим способом
Технологический уклон	Для пластиков АБС $\geqslant$1°, для полипропилена, полиэтилена, полиацеталей и акриловых смол $\geqslant$0,25°, для полиамидов $\geqslant$0,125°
Надписи	Выпуклые высотой 0,3—0,5 мм с уклоном 65°. Шрифт закругленный
Металлическая арматура	Нежелательна. Рекомендуется вставлять ее после нанесения покрытия

Значительно влияет на прочность сцепления также и состав пластика (рис. 7).

Прочность сцепления зависит и от вязкости расплава.

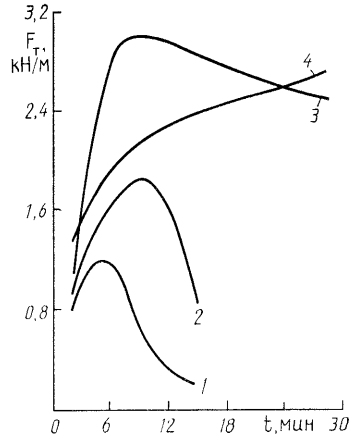


Рис. 5. Влияние способа переработки пластика новодур ПМ/2Ц на зависимость прочности сцепления ($F_т$) металлического покрытия от продолжительности травления (t):
1—литье под давлением; **2**—литье в машинах со шнековой пластикацией; **3**—экструзия; **4**—прессование

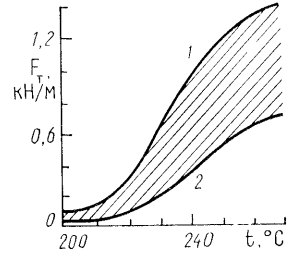


Рис. 6. Зависимость прочности сцепления ($F_т$) от температуры расплава пластика терлуран КП-2540 (t) при медленном **(1)** и быстром **(2)** заполнении формы (литье под давлением)

Ее снижение (и соответственно увеличение прочности сцепления) может быть достигнуто подбором полимера с малой вязкостью расплава и повышением температуры литья. Но беспредельно увеличивать температуру расплава нельзя, так как при превышении некоторого ее предела начинается интенсивное окисление и разрушение пластмассы.

При длительном нагревании пластика АБС-2020 в нем происходят два процесса: соединение макромолекул полимера, способствующее возрастанию вязкости расплава, и термоокислительная деструкция, сопровождающаяся сни-

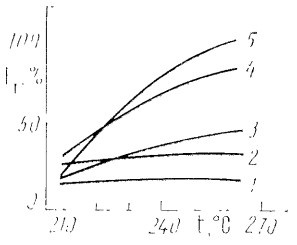


Рис. 7. Влияние температуры расплава при литье под давлением (t) на прочность сцепления металлического покрытия ($F_т$) с поверхностью АБС-пластика состава (соответственно № 1, 2, 3, 4, 5), %:

акрилонитрил— 24, 25, 25, 21, 27; стирол—60, 65, 54, 61, 51; каучук—16, 10, 21, 15, 22

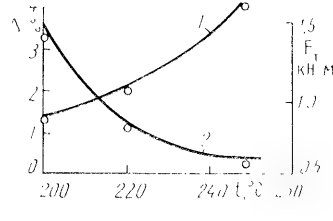


Рис. 8. Зависимость прочности сцепления ($F_т$) металлопокрытия **(1)** и термической усадки Δ **(2)** от температуры расплава АБС-2020 (t)

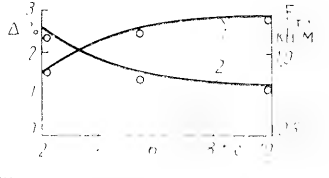


Рис. 9. Зависимость прочности сцепления ($F_т$) металлопокрытия **(1)** и термической усадки Δ **(2)** от продолжительности впрыска АБС-2020 в форму (t)

жением средней молекулярной массы и вязкости. При температуре 200—250 °С превалирует первый процесс, при 250—380 — второй. Учитывая это, температурный интервал переработки АБС-пластиков способом литья под давлением при скоростях сдвига $10—100$ с$^{-1}$ ограничивают 220—250 °С. При такой температуре обеспечивается весь комплекс физико-механических свойств этих пластмасс.

Для получения высоких значений прочности сцепления АБС-пластика с покрытием относительный объем каучуковой фазы в нем должен быть не менее 18 %, а среднее расстояние между ее частицами — не более 0,001 мм. Кроме того, важным условием прочного сцепления полимера является высокое содержание привитого сополимера.

Влияние технологических параметров литья пластика АБС-2020 на прочность сцепления покрытия и термическую усадку показано на рис. 8—11.

Рекомендуемые параметры переработки некоторых пластических масс с целью последующего нанесения на них гальванических покрытий приведены в табл. 8.

Продолжительность выдержки под давлением и охлаждения в форме подбирают экспериментально, в зависимости от конфигурации и толщины детали.

При литье полипропилена рекомендуется выдерживать максимальное давление впрыска и увеличенные размеры литников, что позволяет уменьшать перепад давления (однако без чрезмерного снижения скорости впрыска, так как это ведет к возрастанию усадки), производить выдержку под давлением до отверждения материала в зонах впуска и литье при относительно невысокой температуре (ниже 200—240 °С).

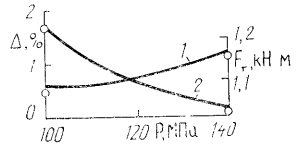


Рис. 10. Зависимость прочности сцепления ($F_т$) металлопокрытия **(1)** и термической усадки Δ **(2)** от давления впрыска АБС 2020 в форму (Р)

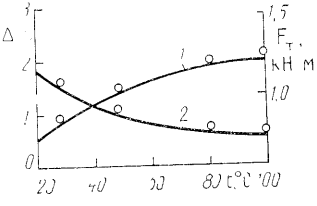


Рис. 11. Зависимость прочности сцепления ($F_т$) металлопокрытия **(1)** и термической усадки АБС 2020 Δ **(2)** от температуры формы (t)

8. Режимы литья пластмасс

Пластмасса	Температура расплава, °С	Давление впрыска, МПа	Температура пресс-формы, °С	Продолжительность впрыска, с
Полистирол ударопрочный:				
суспензионный	210—220	50—70	50—65	10—20
блочный	180—210	50—70	35—50	10—20
АБС-2020	230—250	120—140	70—80	7—10

Параметры режима переработки пластмасс должны предусматривать и полное протекание релаксационных процессов. Температура пресс-формы при литье должна быть на 10—20 °С ниже температуры кристаллизации (стеклования) полимерной массы. С повышением температуры пресс-формы качество поверхности улучшается (для некоторых видов пластмасс), но при этом увеличивается время охлаждения деталей, а следовательно, снижается производительность литьевой машины.

При литье деталей из ударопрочного полистирола и АБС-пластиков в поверхностных слоях (у стенок форм) могут возникать поверхностные и ориентационные напряжения, которые приводят к снижению прочности сцепления металлического покрытия, а также прочности и жесткости детали. Поверхностные напряжения появляются в случае, если температура расплавленной массы выше температуры кристаллизации, но ниже температуры текучести. Ориентационные напряжения возникают в результате изменения размера, формы и расположения макромолекул полимера и формируются по направлению текучести массы.

При быстром охлаждении тонкостенные детали приобретают эластичность и аморфную структуру.

При литье толстостенных деталей наружные слои пластмассы затвердевают быстрее, при этом возникают внутренние напряжения, структура по сечению становится неоднородной и может быть как аморфной, так и кристаллической. Для снятия поверхностных ориентационных и внутренних напряжений и обеспечения в деталях равномерной мелкокристаллической структуры их подвергают термической обработке (отжигу). Режим ее зависит от структуры и физико-механических свойств пластика.

Перед переработкой пластмасс в детали рекомендуется подсушить их до получения остаточной влажности, равной 0,05 %. Гранулы АБС-2020 сушат при толщине их слоя 20—30 мм и температуре 75—80 °С в течение 2—3 ч, полипропилен — почти при 110 °С около 2 ч, полистирол ударопрочный — при 160—180 °С до 1,5—2 ч.

При литье неподсушенного материала на поверхности деталей образуются пузырьки, полосы, пятна, иногда незаметные при осмотре, но проявляющиеся после нанесения покрытия. Причем прочность сцепления покрытия с основой у таких деталей значительно снижается.

Несоблюдение оптимальных параметров переработки пластмасс в детали, на которые будут наносить гальванические покрытия, является причиной наибольших трудностей и высокого процента брака, возникающих в процессе получения покрытий. Поэтому технология изготовления

таких деталей подвергается более строгому контролю, чем при обычном производстве пластмассовых деталей.

Для переработки пластика АБС наиболее приемлемы шнековые термопластавтоматы, обеспечивающие однородность структуры и кратковременное пребывание расплава в цилиндре, а также равномерное распределение частиц каучука в поверхностном слое изделия.

При нанесении защитно-декоративных покрытий решающее значение имеет качество поверхности пресс-формы. Поэтому ее рекомендуют изготовлять из высококачественной беспористой стали, все рабочие поверхности обрабатывать до зеркального блеска ($R_a \leqslant 0{,}2$ мкм по ГОСТ 2789—73) в направлении выталкивания детали и хромировать.

При конструировании пресс-формы необходимо предусмотреть ее нагрев и охлаждение, а линии стока и разъема располагать в наименее заметных местах детали. Исключается образование облоя.

Для предотвращения охлаждения массы в каналах и уменьшения напряжения сдвига в расплаве следует применять короткий толстый центральный литник конической формы, а разводящие литниковые каналы выполнять по возможности короткими и широкими, круглого или полукруглого сечения и располагать их преимущественно в местах наибольшей толщины детали. Сечение каналов при литье АБС-пластиков определяют из расчета 1 мм² на 5—7 г массы детали. Для первых холодных порций материала в каналах предусматривают «ловушки». Отношение длины пути расплава полимерной массы к толщине стенок детали не должно превышать 100:1. При применении точечных литников нужно нагревать литниковые каналы.

Отливку деталей производят без каких-либо смазок пресс-формы. При необходимости ее протирают техническим этиловым спиртом, присыпают тальком или смазывают жидким мылом, стеаратами цинка, кальция, глицерином, касторовым маслом. Не следует применять силиконовые масла, так как они впитываются поверхностью пластмассы и препятствуют ее травлению.

Перед литьем деталей, передаваемых на гальванообработку, машины тщательно очищают от остатков других полимеров.

Инструмент для удаления литников должен быть чистым и обезжиренным. С деталями нужно обращаться бережно, брать их в руки, предварительно надев хлопчатобумажные перчатки, так как любые неровности, царапины, вмятины и даже отпечатки пальцев на их поверхности становятся более заметными после нанесения блестящего покрытия.

Стадии технологического процесса

Технологический процесс получения гальванических покрытий независимо от природы диэлектрика и назначения деталей состоит из трех основных стадий: подготовки поверхности, получения электропроводного подслоя и нанесения гальванических покрытий.

Первые две стадии являются специфичными для обработки диэлектриков, третья аналогична нанесению покрытий на металлы.

Подготовка поверхности чаще всего заключается в ее обезжиривании, придании ей микрошероховатости и полной смачиваемости растворами, применяемыми при дальнейшей обработке. Эту стадию проводят таким образом, чтобы получить требуемую прочность сцепления покрытия с основным материалом и создать возможность сохранения ее в условиях эксплуатации изделия. Подготовка поверхности разнообразных диэлектриков имеет существенные различия. Для нанесения покрытий на пластмассы их подготовку начинают косвенно уже на стадии переработки в детали. Гигроскопичные и химически нестойкие материалы перед нанесением покрытий защищают от воздействия применяемых растворов и воды. Для этого их пропитывают расплавами на основе воска, парафина, стеарина, олифой, покрывают лакокрасочными или другими материалами.

Вторая стадия преследует цель придать поверхности диэлектрика электропроводные свойства для последующего нанесения покрытий более производительным и дешевым способом катодного восстановления. Она включает операции активации и создания электропроводного подслоя. Если эти операции осуществляют химическим путем, то весь технологический процесс получения покрытия часто называют химико-гальваническим.

Третья стадия технологического процесса позволяет улучшить физико-механические и декоративные свойства поверхности путем нанесения металлических покрытий требуемых вида и толщины. Хотя катодное восстановление металлов на диэлектриках принципиально не отличается от такого же процесса, осуществляемого на металлах, специфичность пластмасс и других диэлектриков и наличие подслоя ограниченной электропроводности приводят к значительному различию в технологии формирования на них покрытий.

Используемые на практике способы выполнения указанных стадий отличаются большим разнообразием вариантов.

Ориентировочная схема промышленного технологического процесса получения защитно-декоративных покрытий на диэлектриках химико-гальваническим способом с использованием коллоидного раствора активирования включает следующие операции:

а) подготовка поверхности — механическая подготовка, обезжиривание, промывка в теплой проточной воде, промывка в холодной проточной воде, предтравление, травление, улавливание, обезвреживание, двухкаскадная промывка в холодной проточной воде, контроль качества подготовки поверхности;

б) получение электропроводного подслоя — обезвреживание в растворе соляной кислоты, активирование, улавливание, промывка в холодной проточной воде, акселерация, промывка в холодной проточной воде, химическое никелирование (меднение), промывка в холодной проточной воде, контроль качества подслоя;

в) нанесение гальванических покрытий — активация, промывка в холодной проточной воде, матовое меднение (матовое никелирование или полублестящее, промывка), блестящее меднение, улавливание, двухкаскадная промывка в холодной проточной воде, блестящее никелирование, улавливание, двухкаскадная промывка в холодной воде, хромирование, улавливание, нейтрализация, промывка в холодной проточной воде, промывка в горячей проточной воде, сушка, контроль качества.

В зависимости от природы диэлектрика, способов активации и получения электропроводного подслоя, принятой системы покрытия и других факторов содержание выполняемых операций, их количество и последовательность могут существенно изменяться.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

Механическая подготовка

Подготовка поверхности диэлектрика включает механическую обработку, обезжиривание, предтравление, травление, улавливание и обезвреживание раствора травления, промежуточные промывки. От тщательности выполнения этих операций зависит качество покрытия, и в первую очередь сцепление его с основой.

Механическая подготовка крупных и средних деталей, осуществляемая для получения микрошероховатости поверхности, часто заключается в мокрой или сухой абразивной обдувке сжатым воздухом давлением 0,1 — 0,6 МПа или обработке абразивными кругами и лентами на шлифовально-полировальных станках. Мелкие детали массового производства галтуют с абразивом во вращающихся барабанах или колоколах, а также в виброустановках. Обра-

ботку производят всухую или в жидкой среде, содержащей раствор щелочи, кальцинированной соды или мыла. В качестве абразива используют кварцевый песок, наждачный порошок, электрокорунд, пемзу и другие материалы. Их зернистость и продолжительность обработки устанавливают опытным путем в зависимости от природы диэлектрика, требуемой шероховатости поверхности и размеров деталей. Для отделки пуговиц, украшений и другой фурнитуры из пластмасс (полистирол, аминопласт, фенопласт) применяют кирпичную пыль, просеянную через сито с отверстиями 0,125 мм. В условиях единичного или опытного производства для обработки применяют шлифовальную шкурку, пемзу, абразивную пасту, стальные щетки и т. п.

Однако механическая обработка не всегда обеспечивает достаточное сцепление покрытия со многими диэлектриками, часто значительно ухудшает декоративные свойства, не позволяет подготавливать поверхности деталей со сложным рельефом. Поэтому ее применяют в ограниченных масштабах, преимущественно при нанесении специальных покрытий на неорганические диэлектрики и термореактивные пластмассы (пресс-материалы типа АГ-4 и ДСВ-2Р-2М, карболиты из пресс-порошков марок К-18-2 и К-124-38, пластмассы на основе фенолформальдегидных композиций и др.).

Обезжиривание

Различные жировые загрязнения, образующиеся на поверхности диэлектриков в процессе механической или иной обработки, при хранении и транспортировании, удаляют в щелочных растворах или органических растворителях. Обработку производят путем погружения деталей в раствор, струйным способом, в парах органических растворителей и другими методами. Их выбор, а также выбор состава раствора и оборудования производят в зависимости от вида, степени загрязнений поверхности и природы диэлектрика. При этом подбирают такие составы и режимы обработки, при которых легко удаляются жировые загрязнения, а обрабатываемый материал не растворяется, не набухает и не растрескивается.

Используемые для обезжиривания щелочные растворы в основном те же, что и для металлов. Основным обезжиривающим компонентом в них является щелочь в виде гидроокиси и (или) солей щелочных металлов. Она омыляет находящиеся на поверхности диэлектрика растительные и животные жиры, способствует переводу минеральных масел в эмульсии. Жиры удаляются значительно быстрее при введении эмульгаторов, повышении температуры обработки и механических воздействиях (перемешивании

9. Составы (г/л) щелочных растворов и режимы обезжиривания диэлектриков

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Тринатрийфосфат $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	15—25	40—50
Сода кальцинированная Na_2CO_3	15—25	50—80
Натр едкий NaOH	—	40—50
Поверхностно-активное вещество (ОП-7, ОП-10, ОС-20, жидкое моющее «Прогресс» и др.)	5—15	3—8
Температура, °С	50—60	60—70
Продолжительность, мин	10—15	10—15

раствора сжатым воздухом, движении обрабатываемых деталей, струйной обработке).

Щелочные растворы, наиболее часто применяемые для обезжиривания диэлектриков, приведены в табл. 9. Раствор № 1 используют для обработки полимерных материалов, а № 2 — преимущественно для неорганических диэлектриков. Обезжиривание стекла перед нанесением зеркальных серебряных покрытий часто производят смачиванием поверхности 1—3 %-м раствором едкого натра при температуре 18—25 °С. Многие диэлектрики обезжиривают готовыми моющими композициями на основе ПАВ, солей щелочных металлов и некоторых других соединений.

При небольшой производственной программе различные диэлектрики обезжиривают протиркой их волосяными щетками с нанесением суспензии из венской извести, аммиачно-меловой пасты, препарата «Новость» и других средств, способствующих удалению жиров.

Для приготовления растворов обезжиривания расчетное количество компонентов разводят в последовательности, приведенной в рецептуре, в $^3/_4$ объема горячей питьевой воды. После этого в раствор добавляют горячую воду до уровня и приступают к работе.

При обезжиривании следят за рабочим уровнем раствора, доливают в него при необходимости горячую воду и удаляют с его поверхности через сливной патрубок в канализацию слой жиров и загрязнений.

Аналитический контроль и корректирование раствора производят 1 раз в неделю.

В качестве органических растворителей для обезжиривания диэлектриков применяют бензин, керосин, ацетон,

хладон-113 (трифтортрихлорэтан), метиловый и этиловый спирты, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, петролейный эфир, уайт-спирит. Они хорошо растворяют жировые загрязнения как органического, так и минерального происхождения, удаляют толстые слои консервационных смазок.

Процесс обезжиривания органическими растворителями происходит сравнительно быстро, но поверхность очищается неполностью, так как вследствие быстрого их испарения на ней остается тонкая пленка загрязнений, которую часто приходится удалять в щелочных растворах. Кроме того, органические растворители огнеопасны и токсичны, и для выполнения данной операции требуется оборудование, гарантирующее безопасные условия труда. С учетом этого обезжиривание органическими растворителями чаще всего применяют в качестве предварительного, когда одни щелочные растворы не обеспечивают эффективное удаление неомыляемых жировых загрязнений (например, при наличии на диэлектрике большого количества минеральных масел или паст после механического полирования). Для окончательного обезжиривания перед покрытием их используют лишь в случаях, когда обработка диэлектрика в щелочах недопустима.

При незначительных загрязнениях поверхности пластмасс обезжиривание совмещают с травлением в растворах, содержащих более 200 г/л хромового ангидрида. Кроме того, не вносится вода в раствор травления, что позволяет повысить стабильность его эксплуатации без дополнительного корректирования.

Контроль качества обезжиривания пластмасс в большинстве случаев затруднен, так как они остаются гидрофобными (не смачиваемыми водой). Для оценки степени зажиренности пластиков АБС и полиолефинов их можно обрабатывать в растворе, содержащем 35 г/л серной кислоты и 30 г/л марганцовокислого калия. При этом обезжиренная поверхность приобретает равномерную коричневую окраску, а необезжиренная не изменяется либо окрашивается в другой цвет. Выделяющийся в процессе обработки осадок двуокиси марганца не препятствует выполнению операций нанесения покрытий.

После обезжиривания следует промывка в теплой и холодной проточной воде.

Предтравление

Непосредственно перед травлением в некоторых случаях выполняют операцию предтравления, которая включает обработку поверхности диэлектрика органическими растворителями, их смесями или эмульсиями, растворами кислот, щелочей, солей. К предтравлению относят также термообработку, облучение, обработку ультразвуком и другие виды воздействия. Предтравление способствует улучшению травимости диэлектрика, что приводит к увеличению прочности сцепления его с покрытием, равномерности ее распределения по всей поверхности, уменьшению влияния режима переработки материала в детали. Одновременно снижаются продолжительность (иногда в несколько раз) и (или) температура травления, удлиняется период эксплуатации раствора. Кроме того, с помощью этого вида обработки можно получать покрытия на многих труднотравимых полимерах с довольно высокой прочностью сцепления.

Для предтравления полимеров используют отдельные растворители, но чаще всего подбирают двух- или трехкомпонентные их смеси (табл. 10), в которых хотя бы один

10. Растворители для предтравления полимеров

Основа	Растворитель
Сополимеры стирола, полистирол	Низшие спирты, их смеси с водой, ацетоном, диоксаном, ацетоуксусным эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом, эмульсии скипидара, хлорированных углеводородов, циклогексана, бензола, толуола, тетрагидрофурфурилового спирта, диоксана, этилацетата, о-дихлорбензола
Полипропилен, полиэтилен	Ксилол, ацетон, метиленхлорид, органические перекиси, эмульсии ненасыщенных масел и скипидара
Полисульфон	Метиленхлорид, ацетон, метилэтилкетон
Поликарбонат, полиэфиры	Хлорированные углеводороды, низшие спирты, диметилформамид, диоксан, пиридин, смесь парахлорфенола и хлороформа
Полиамины	Моноэтаноламин, бензиловый спирт, циклогексанол
Полиимиды	Бензиловый спирт, циклогексанол, раствор фенола в четыреххлористом углероде, трикрезол, метакризол
Поливинилхлорид	Ацетон, спирты, четыреххлористый углерод, циклогексан, тетрагидрофуран
Эпоксидные смолы	Смесь диметилформамида с четыреххлористым углеродом или спиртом

11. Прочность сцепления медных покрытий с поверхностью ударопрочного полистирола марки 475-К

Растворитель в составе эмульсии	Прочность сцепления (кН/м) при продолжительности травления, мин			
	0,5	2	10	30
—	0,01	0,02	0,04	0,10
Хлорбензол	1,73	1,02	0,53	0,39
Трихлорэтилен	1,81	1,11	0,14	0,85
Ксилол	1,97	2,90	2,06	0,19
Толуол	2,11	3,09	0,73	0,53
Циклогексан	0,78	1,07	0,15	0,08
Скипидар	0,76	0,64	0,32	0,42

растворяет полимер или вызывает его набухание (до 10 г/м^2), а другие не взаимодействуют с ним и являются разбавителями. Такой состав дает возможность, изменяя соотношение компонентов, легко изменять скорость и степень воздействия растворителей на поверхность полимера.

Состав смеси растворителей и режим обработки в ней зависят главным образом от природы полимера и чаще всего устанавливаются экспериментально. Ориентировочная продолжительность обработки полимеров в органических растворителях составляет от десятых до нескольких минут.

Для практического использования более пригодными являются водные эмульсии растворителей, так как они не горючи и менее токсичны, чем чистые растворители.

В табл. 11 приведены данные по прочности сцепления медных покрытий с поверхностью ударопрочного полистирола марки 475-К, обработанной в эмульсии, содержащей 40 г/л растворителя и 10 г/л препарата ОС-20, в течение 5 мин при комнатной температуре, а затем в растворе травления № 1 (см. табл. 13).

Хорошие результаты по прочности сцепления с ударопрочным полистиролом обеспечивает и обработка его в течение 0,5—3 мин при температуре 18—25 °С в эмульсии состава, г/л:

ксилол . . . . . 20—40
вещество ОП-7 . . . . . 20—30

Детали из поликарбоната выдерживают 10—15 с при комнатной температуре в смеси растворителей (объемные части):

ацетон 10
хлороформ 5
диметилсульфоксид 2

Тщательно подобранные технологические параметры процесса позволяют увеличить прочность сцепления сополимеров стирола с покрытием в 4—5 раз. Однако, несмотря на это, при получении защитно-декоративных покрытий обработку в органических растворителях производят крайне редко из-за ухудшения внешнего вида поверхности и трудности контроля процесса. Наиболее часто сополимеры стирола погружают на 3—5 мин в 75 %-й раствор серной кислоты или отработанные растворы травления. Иногда применяют также термообработку, влияние которой на прочность сцепления отражено в табл. 12.

12. Влияние термообработки на прочность сцепления металлопокрытия с пластиками АБС

Вид термообработки	Увеличение прочности сцепления, %
На воздухе при 80 °С—1,5—2 ч	10—15
В глицерине при 150 °С—5 с	30
В пламени газовой горелки—5 с	35
Облучение γ-лучами	85

Силикатные материалы (стекло, кварц, ситаллы, слюда и др.) перед травлением часто выдерживают в течение 20—90 мин в концентрированной серной кислоте, содержащей 20—50 г/л бихромата калия, а ферриты кипятят в 10—15 %-м растворе перекиси водорода.

Детали из воска и восковых композиций часто обрабатывают непродолжительное время раствором этилового спирта (способом полива или погружения), что значительно увеличивает смачиваемость их поверхности.

Травление

При получении покрытий весьма ответственной операцией является травление, представляющее собой химический процесс, в результате которого изменяются структура и химические свойства поверхности диэлектрика. При этом ей придают требуемые шероховатость, гидрофильность и способность к реакции при выполнении последующих операций нанесения покрытий.

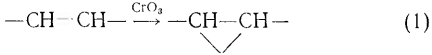
Травление обычно стремятся проводить в растворах, ко-

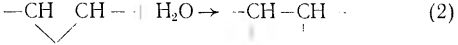
торые избирательно (селективно) воздействуют на разные компоненты (фазовые составляющие) диэлектрика. Поэтому составы этих растворов и режимы обработки в них часто весьма специфичны и определяются природой, структурой и свойствами поверхности диэлектрика.

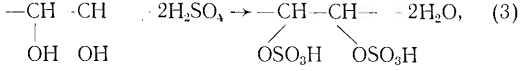
Наибольшее промышленное применение для травления диэлектриков получили растворы серной кислоты с сильным окислителем, в качестве которого используют прежде всего хромовый ангидрид, реже — бихромат калия или натрия. При травлении сополимеров стирола в этих растворах происходят окисление и удаление полибутадиена (каучука) и внедрение сульфогруппы в поверхностный слой пластика. При этом каркас пластика претерпевает незначительные изменения, выражающиеся в образовании в поверхностном слое углублений шарообразной и овальной формы глубиной от сотых до нескольких микрометров.

При травлении полипропилена вытравливаются расположенные в поверхностном слое низкомолекулярные и аморфные участки полимера. Появляющиеся при этом микроуглубления более глубоки и удобны для зацепления с металлом, чем у пластика АБС. Поверхность большинства других диэлектриков разрушается в процессе травления, вследствие чего создается необходимая шероховатость (углубления, раковины, каналы и т. п.).

Раствор травления взаимодействует с полибутадиеновой фазой пластика АБС главным образом в месте двойной связи в бутадиене. Протекающие при этом химические реакции могут быть представлены в виде следующих схем:

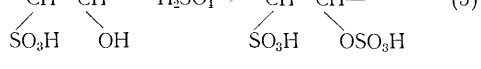

(1)


(2)

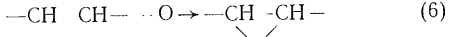

(3)

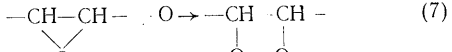
а также

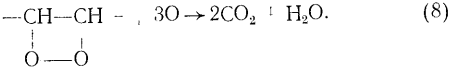
(4)


(5)

Хромовая кислота вызывает и окислительную деструкцию полибутадиеновой цепи с образованием CO_2 и H_2O:


(6)


(7)


(8)

Серная кислота в растворах травления действует преимущественно как обезвоживающий агент и растворитель окисленных фракций. С увеличением ее концентрации снижается содержание хромового ангидрида в растворе (за счет уменьшения растворимости) и возрастает разрушающее воздействие H_2SO_4 на каркас диэлектрика.

При содержании в растворе 50—70 % серной кислоты она с большей скоростью, чем окислитель, разрушает не только каучук, но и каркас пластмассы (в частности, пластика АБС). В интервале 70—80 % наблюдается улучшение травимости, однако поверхность быстро перетравливается, т. е. становится рыхлой, снижается механическая прочность.

Скорость травления возрастает с повышением температуры.

На практике для травления сополимеров стирола чаще всего применяют растворы, содержащие 20—40 % серной кислоты и 20—30 % хромового ангидрида. При травлении полиолефинов, полиацеталей, поливинилхлорида и других пластмасс используют насыщенные растворы хромового ангидрида или бихроматов в концентрированных растворах серной кислоты.

Для более мягкого действия растворов травления в них иногда добавляют ортофосфорную кислоту, но ее присутствие затрудняет их аналитический контроль. В ряде случаев в раствор вводят и другие добавки для улучшения смачиваемости, активации поверхности, регулирования скорости травления компонентов диэлектрика и др.

Травление поликарбоната и полиэфиров осуществляют также и в растворах, содержащих едкий натр, а силикатных материалов — в растворах, в состав которых входит фтористоводородная кислота и ее соли, преимущественно кислые.

Рекомендуемые составы растворов травления разных диэлектриков приведены в табл. 13.

13. Составы (г/л) растворов и режимы травления диэлектриков

Компоненты и параметры	Номер раствора																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Ангидрид хромовый CrO_3	350—400	40—65	—	20—30	До насыщения (~800)	~80	~80	—	—	—	—	—	До насыщения	~75	До насыщения (~800)	До насыщения (~800)	10—15	10—15	—	—	—
Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$	—	—	40—50	—	—	—	—	—	~60	—	—	До насыщения	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислота серная H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³)	380—420	700—800	750—800	600—620	~370	1460—1500	1460—1500	—	~156(	—	1420	1660—1750	~1840	~460	~370	~370	~770	~770	1000—1300	~1470	~730
Кислота ортофосфорная H_3PO_4 (плотность 1,71 г/см³)	—	—	—	180—210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	~460	~460	—	—	—
Натрий едкий NaOH	—	—	—	—	—	—	—	~300	—	239—250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислота фтористоводородная (плавиковая) HF (40%-я)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90—200	~230	~220
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	~240
Натрия бихромат $Na_2Cr_2O_7$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вода	690—770	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	210	50—100	—	До 1 л раствора	До 1 л раствора	До 1 л раствора	~310	~310	180—300	—	~200
Температура, °С	60—70	55—65	60—70	50—70	60—70	80—95	80—85	100—105	35—45	~80	85—95	18—25	50—60	70—80	60—80	55—65	105—110	90—95	50—70	18—25	18—25
Продолжительность, мин	7—20	5—10	5—10	8—15	5—15	20—30	15—20	20—30	0,5—1,0	~5	0,1—0,2	~0,3	1—3	2—10	10—20	8—12	15—20	15—20	0,2—0,8	5—10	0,02—0,2
Обрабатываемый диэлектрик	Сополимеры стирола, полистирол				Полистирол	Полипропилен	Полиэтилен	Поликарбонат		Полиэтилентерефталат		Полиацетали	Поливинилхлорид	Полиамиды, полиамины	Полиамиды	Полиимиды	Пресс-материалы АГ-4	Пресс-материалы ДСВ-2Р-2М	Стеклопластики	Силикатные материалы	Ферритовые материалы

Зависимость между составом раствора, температурой, продолжительностью обработки и природой диэлектрика довольно сложная. Поэтому оптимальные состав раствора и режим травления для конкретного диэлектрика в большинстве случаев устанавливают экспериментально с учетом марки и способа его получения, режимов изготовления детали, ее геометрической формы, шероховатости поверхности, продолжительности эксплуатации раствора, содержания в нем продуктов реакции и других факторов.

Наиболее подходящим для травления пластика АБС-2020 является раствор, содержащий (г/л):

ангидрид хромовый CrO_3 . . . . . 370—390

кислота серная H_2SO_4 . . . . . 380—400

при режиме обработки: температура — 63 — 68°С, продолжительность — 8 — 15 мин.

Для улучшения смачиваемости пластика в раствор травления вводят 0,5 — 1,5 г/л препарата «Хромин». С целью отвода продуктов реакции, обеспечения равномерности концентрации Cr^{6+} и температуры травление производят при умеренном перемешивании раствора сжатым воздухом.

В свежеприготовленном растворе продолжительность травления устанавливают по нижнему ее пределу. По мере накопления в растворе продуктов реакции и Cr^{3+} ее увеличивают. Раствор сохраняет работоспособность до накопления в нем 40 — 50 г/л ионов Cr^{3+} или до 3 г/л ионов тяжелых металлов (меди, железа, никеля). После этого процесс травления значительно замедляется, раствор становится вязким и его регенерируют или заменяют.

При обработке труднотравимых диэлектриков иногда на их поверхность наносят промежуточное лаковое покрытие, которое подвергают травлению.

Для керамических деталей обычно не производят операцию травления, так как они всегда имеют шероховатость, достаточную для обеспечения прочности сцепления с покрытием. Подготовку их поверхности, как правило, ограничивают обезжириванием в щелочных растворах и тщательной промывкой в теплой и холодной воде.

Для приготовления хромовокислых растворов травления расчетное количество хромового ангидрида или бихромата растворяют в минимальном количестве горячей (50 — 60 °С) питьевой воды. К полученному раствору добавляют при интенсивном перемешивании и охлаждении необходимое количество серной или серной и ортофосфорной кислот. Чтобы раствор не нагрелся выше 60 °С при отсутствии охлаждения, серную кислоту добавляют небольшими порциями. После введения остальных компонентов объем раствора доводят до расчетного, доливая питьевую воду.

Другие составы готовят растворением компонентов в порядке, указанном в рецептуре, в небольшом объеме воды, затем доводят его до 1 л.

Концентрацию компонентов контролируют химическими анализами. Их периодичность устанавливают в зависимости от загрузки ванны.

Корректируют хромовокислые растворы травления путем введения в них требуемого количества хромового ангидрида или бихромата, растворенного в минимальном количестве воды, и серной (или серной и ортофосфорной) кислоты.

Способы устранения возможных неполадок, обнаруживаемых на операции травления в хромовокислых растворах, приведены в табл. 14.

14. Основные неполадки в работе хромовокислых растворов травления

Неполадки	Причина	Способ устранения
После травления поверхность пластика блестящая, не смачивается водой	Недостаточная продолжительность травления	Увеличить продолжительность травления
	Низкая температура раствора	Нагреть раствор до требуемой температуры
	Заниженное содержание компонентов	Проверить и откорректировать состав раствора
	Накопление в растворе более 40—50 г/л Cr^{3+} или тяжелых металлов свыше 3 г/л	Регенерировать или заменить раствор
Повышенная деформируемость деталей	Завышена температура раствора	Проверить температуру и охладить раствор

Регенерацию наиболее часто используемого раствора № 1 (см. табл. 13) производят электрохимически следующим образом. В ванну травления завешивают свинцовые аноды или, если она футерована свинцом, ее корпус подключают к положительному полюсу источника постоянного тока. Катодами служат свинцовые пластины, поверх-

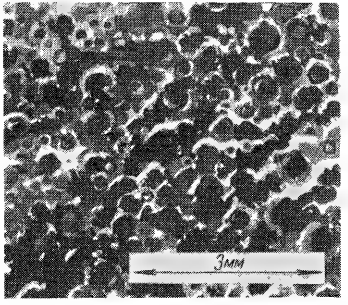


Рис. 12. Вид травленой поверхности пластика АБС под сканирующим электронным микроскопом

ность которых должна быть приблизительно в 30 раз меньше поверхности анодов. Через раствор пропускают ток от источника напряжением 18 В. При этом плотность тока на катоде должна составлять 60—65 А/дм², на аноде — 2—2,5 А/дм². Раствор рекомендуется подогревать до температуры 60—65 °С. В процессе электролиза Cr^{3+} окисляется до Cr^{6+}. Регенерацию завершают после снижения концентрации Cr^{3+} до 3—5 г/л.

Контроль качества травленой поверхности осуществляют визуально или под микроскопом. Оптимально протравленная поверхность полимера остается гладкой на ощупь, теряет блеск и приобретает незначительную равномерную матовость, хорошо смачивается водой и обеспечивает максимальное сцепление покрытия с основой. Под микроскопом она имеет вид губки (рис. 12). Среднеарифметическое отклонение микронеровностей от средней линии $R_a \approx 1$ мкм.

Для определения микрошероховатости могут быть использованы различные микроскопы (оптические, металлографические, растровые, электронные сканирующие), а также профилометры и профилографы.

Обезвреживание

Для удаления значительного количества Cr^{6+}, остающегося на поверхности диэлектрика после выполнения операций улавливания и (или) промывки, производят обезвреживание, заключающееся в обработке поверхности одним из растворов, представленных в табл. 15.

15. Составы (г/л) растворов и режимы обезвреживаиия

Компоненты и параметры	Номер раствора			
	1	2	3	4
Железо сернокислое (закисное) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10—60	—	—	—
Кислота серная H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³)	10—20	—	—	—
Натрия бисульфит $NaHSO_3$	—	20—50	—	—
Натрия пиросульфит $Na_2S_2O_5$	—	—	10—20	—
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³), мл/л	—	—	—	150—500
Температура, °С	18—25	18—25	18—25	18—25
Продолжительность, мин	0,5—2,0	0,5—1,0	0,1—0,2	0,5—1,5

При последующем активировании в коллоидном активаторе наиболее часто используют раствор № 4. При этом промежуточные промывки между данными операциями не производят (их выполняют перед обезвреживанием), что дает возможность стабилизировать состав раствора активирования. Концентрацию кислоты в этом случае поддерживают приблизительно равной концентрации ее в растворе активирования (см. табл. 19).

Если промывные операции после травления не обеспечивают достаточное удаление соединений Cr^{6+}, обезвреживание осуществляют в двух растворах, например, № 3 или № 4, а затем после промывки — в растворе № 4.

Хром, оставшийся на поверхности обрабатываемых деталей и приспособлений, способствует снижению стабильности работы последующих растворов, особенно сенсибилизации и химического меднения.

Приготовляют составы обезвреживания путем растворения рецептурного количества компонентов в рабочей ванне, заполненной наполовину обессоленной водой, и доведения объема до требуемого.

Корректировать растворы можно по данным химического анализа. Но часто эксплуатируют их до накопления значительного количества Cr^{3+} (о чем свидетельствует приобретение бесцветным раствором зеленоватой окраски), после чего заменяют свежими.

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Способы активации

Активацией называют процесс, в результате выполнения которого обрабатываемая поверхность диэлектрика приобретает каталитические свойства, обеспечивающие инициирование реакции химического восстановления металла. Активация может быть осуществлена физическими и химическими способами (рис. 13). Практическое значение имеют последние. Суть их состоит в том, что на поверхность диэлектрика наносят активатор, из которого образуются каталитически активные частицы. В качестве активатора может быть использован раствор одного из благородных металлов (палладия, серебра, золота, платины и др.). Возможно использование растворов меди, железа, никеля, кобальта, но практического применения они не получили.

Наибольшее распространение в промышленности получили растворы палладия. Они придают обрабатываемым поверхностям диэлектриков любой конфигурации высокую каталитическую активность и могут применяться при химическом восстановлении всех металлов. В некоторых случаях используют растворы серебра.

Для проведения химической активации поверхности диэлектриков пользуются двумя способами: традиционным и прямого активирования *.

Традиционный способ активации является наиболее универсальным и доступным. Он заключается в том, что раствор активатора наносят на поверхность диэлектрика после специальной обработки — сенсибилизации. Способ не обладает селективностью, и поэтому активируются практически все обрабатываемые поверхности (в том числе и подвесочных приспособлений), которые при последующих операциях покрываются металлом, что усложняет процесс получения не только химических, но и электрохимических покрытий, увеличивает нерациональный расход материалов, электроэнергии, трудоемкость обработки, а также затрудняет автоматизацию процесса. Кроме того, наличие двух тесно взаимосвязанных операций — сенсибилизации и активирования — требует их тщательного выполнения и контроля. Применяют этот способ при ручном обслуживании и небольшой производственной программе.

При прямом активировании поверхность диэлектрика обрабатывают непосредственно раствором активатора. Он превращается в катализатор в растворе акселератора, а иногда — и химического покрытия.

*Активированием называют обработку поверхности раствором активатора, т. е. операцию, составляющую часть процесса активации.

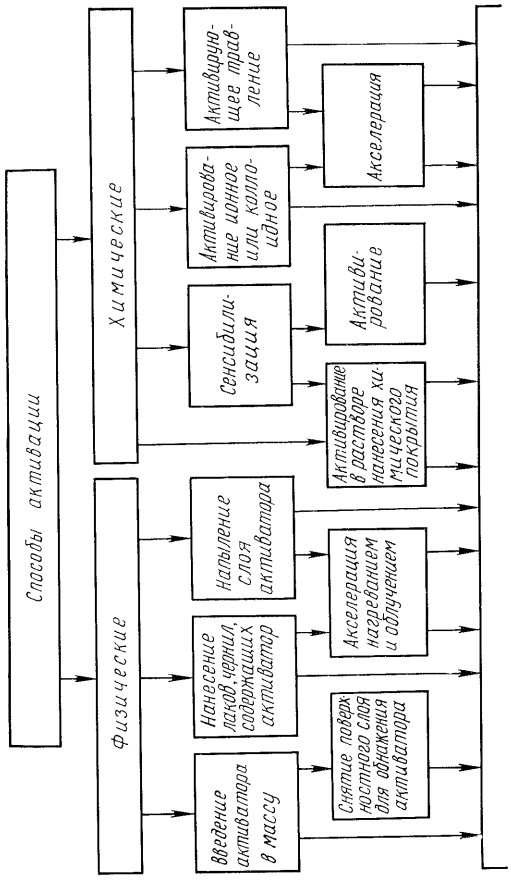


Рис. 13. Способы активации поверхности диэлектриков

Данный способ позволяет производить осаждение покрытий только на поверхности обрабатываемых деталей, осуществлять весь технологический цикл нанесения на них покрытий без замены подвесок, сократить продолжительность обработки и заметно снизить затраты труда за счет ликвидации промежуточных операций сушки, демонтажа, монтажа.

Растворы, используемые для прямого активирования, делят на ионные и коллоидные. Первые из них содержат каталитически активный металл в виде ионов, вторые представляют собой довольно сложную систему из комплексных соединений (обычно палладия и олова) и коллоидных частиц палладия.

К ионным относят и растворы активирующего травления, в которых активирование поверхности осуществляют при травлении. Применение активирующего травления дает возможность значительно сократить производственный цикл обработки, уменьшить количество технологических операций и оборудования, затраты на его приобретение и эксплуатацию.

Активность поверхности часто оценивают по эффективности активации, представляющей собой величину, обратную периоду индукции — продолжительности от начала реакции восстановления химически осажденного металла до появления видимого сплошного покрытия.

Сенсибилизация

Сенсибилизация — это процесс обработки поверхности диэлектрика раствором восстановителя. В качестве его в большинстве случаев используют кислые растворы двухлористого олова. Содержащиеся в них ионы Sn^{2+} (в виде $SnCl_4^{2-}$) сорбируются поверхностью диэлектрика и при последующей промывке подвергаются гидролизу, с образованием малорастворимых продуктов Sn $(OH)_{1,5}$ $Cl_{0,5}$ и более сложных химических соединений:

$$SnCl_4^{2-} + H_2O \rightarrow Sn(OH)Cl + H^+ + 3HCl^- . \qquad (9)$$

Они прочно закрепляются на обрабатываемой поверхности слоем толщиной от тысячных до нескольких десятых микрометров. На их количество, состав и структуру влияют соотношение кислоты и Sn^{2+} в растворе (рис. 14), структура самой поверхности, ее шероховатость и форма, а также гидродинамический режим промывки. При интенсивной струйной промывке возможно удаление продуктов гидролиза с отдельных частей поверхности.

На результаты сенсибилизации влияют также ионообменные свойства травленой поверхности диэлектрика и полнота удаления с нее посторонних ионов, например, Cr^{6+}, Fe^{3+} и др.

При оптимальном количестве Sn^{2+} на поверхности диэлектрика каталитические центры плотно и равномерно укладываются при последующем активировании, что способствует прочному сцеплению получаемого покрытия с основой. Избыток Sn^{2+} ведет к формированию рыхлого, легко отслаивающегося покрытия, а недостаток — к неравномерному его осаждению.

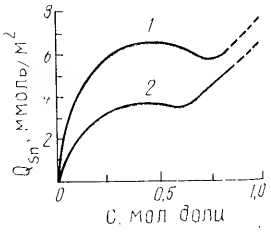


Рис. 14. Влияние состава раствора сенсибилизации на количество оставшегося на поверхности Sn^{2+} (Q_{Sn}):
1 — концентрация $SnSO_4+H_2SO_4$ = 1 моль/л; 2 — концентрация $SnCl_2+HCl$ = 1 моль/л; С — концентрация Sn^{2+} в растворе

Образующиеся продукты гидролиза олова очень чувствительны к кислым и сильно щелочным растворам, а также к веществам и процессам окисления Sn^{2+}. Эти свойства используют для предотвращения осаждения покрытий на отдельные участки поверхности, которые обрабатывают раствором кислоты, щелочи, перекиси водорода, четыреххлористого олова или фотохимически.

Растворы сенсибилизации с течением времени мутнеют и приобретают желтоватый цвет вследствие накапливания в них ионов Sn^{4+}, образующихся при окислении Sn^{2+} кислородом воздуха, и появления полиядерных соединений Sn^{4+} с Sn^{2+}. Для повышения стабильности растворов сенсибилизации в их состав вводят металлическое олово, которое восстанавливает Sn^{4+} до первоначального состояния:

$$Sn^{4+} + Sn \rightarrow 2Sn^{2+}. \qquad (10)$$

Вместе с тем небольшие примеси Sn^{4+} благоприятно влияют на процесс сенсибилизации, приводят к более быстрому протеканию реакции гидролиза на обрабатываемой поверхности.

Присутствие соляной кислоты в растворах препятствует гидролизу двухлористого олова и способствует получению стабильных прозрачных растворов за счет образования комплексных анионов:

$$Sn^{2+} + 4Cl^- \rightarrow SnCl_4^{2-}. \qquad (11)$$

Вредной примесью в растворах сенсибилизации являются ионы Fe^{3+}, так как в результате реакции

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (12)$$

снижается концентрация двухлористого олова.

16. Составы (г/л) растворов и режимы сенсибилизации

Компоненты и параметры	Номер раствора		
	1	2	3
Олово двухлористое $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	10—100	40—50	10—25
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³), мл/л	10—80	40—80	40—60
Олово гранулированное	0—2	0—2	—
Температура, °С	18—25	18—25	18—25
Продолжительность, мин	0,5—15	0,5—15	1—15

Чаще всего для сенсибилизации применяют раствор № 2 (табл. 16). Для деталей из стекла, восковых композиций, полистирола, поликарбоната и полиолефинов используют преимущественно раствор № 3.

В качестве сенсибилизатора можно также применять раствор на основе ионов Ti^{3+}:

титан хлористый $TiCl_3$, г/л	30
кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³), мл/л .	50

Но широкого распространения этот раствор не получил.

При одноразовом применении раствора (например, при сенсибилизации пневмораспылением или поливом поверхностей стекла, пластмасс, а также лакированных поверхностей кожи, дерева, металла и других материалов) используют 0,01—0,1 %-й раствор двухлористого олова.

Растворы сенсибилизации восстанавливают до металлического состояния ионы всех благородных металлов. Поэтому при химическом серебрении, палладировании и золочении активацию поверхности ограничивают лишь сенсибилизацией.

После сенсибилизации даже нетравленая поверхность должна равномерно смачиваться водой. В противном случае процесс химической подготовки поверхности повторяют, часто начиная с обезжиривания.

Для быстрой качественной оценки пригодности раствора сенсибилизации пробу его смешивают с примерно равным объемом свежеприготовленного раствора активирования. Если полученная смесь окрашивается в красный или коричнево-красный цвет, раствор пригоден к работе, а если этого не происходит, его заменяют новым.

О пригодности раствора можно судить и по помутнению воды в ванне промывки при погружении в нее деталей после сенсибилизации или при добавлении в воду небольшого количества раствора: вода через 10—20 с приобретает молочный цвет.

Готовят растворы сенсибилизации разведением при слабом нагревании нужного количества двухлористого олова в расчетном количестве концентрированной соляной кислоты, не содержащей железа, и разбавлением полученного концентрата в обессоленной воде требуемого объема. Растворы сенсибилизации должны быть прозрачными.

Корректирование их производят по данным аналитического контроля. При двухсменной работе 1—2 раза в неделю растворы фильтруют и ежедневно удаляют с их поверхности порошкообразную пленку. Продолжительность эксплуатации растворов 1,5—2 месяца.

Активирование

Процесс активирования состоит в получении каталитически активного металла в результате взаимодействия активатора с восстановителем, адсорбированным поверхностью в растворе сенсибилизации:

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Pd + Sn^{4+}. \qquad (13)$$

Получаемый при этом металл равномерно распределяется по всей поверхности в виде коллоидных частиц или малорастворимых соединений. Полное превращение таких соединений в металл часто происходит уже в растворе химического покрытия.

Успешное проведение процесса нанесения покрытия обеспечивают частицы палладия диаметром около 0,005 мкм в количестве 10—15 на 1 мкм².

Для активирования широко используют растворы, содержащие 0,01—5 г/л двухлористого палладия и 0,25—20 мл/л соляной кислоты. Они придают поверхностям высокую каталитическую активность, стабильны в работе, применимы для всех технологических процессов получения химических покрытий. Такие растворы не рекомендуется использовать лишь при обработке комбинированных поверхностей (из металла и диэлектрика), так как вследствие реакции контактного обмена раствор быстро истощается и не обеспечивает прочности сцепления покрытия с металлической основой.

Растворы активирования соединениями серебра находят ограниченное применение. Они малопригодны для активирования поверхности перед химическим никелированием, кобальтированием и другими процессами, не позволяют наносить покрытия без перемонтажа деталей, весьма чувствительны к загрязнению хлор-ионами из ванны сенсибилизации. В связи же с миграцией серебра по поверхности полимерных материалов их не используют при обработке

17. Составы (г/л) растворов и режимы активирования

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Палладий двухлористый $PdCl_2$	0,1—0,5	—
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³)	1—10мл/л	—
Серебро азотнокислое $AgNO_3$	—	2—5
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й), мл/л	—	10—15
Кислотность (оптимальная), pH	1,5—2,5	—
Температура, °С	18—25	18—25
Продолжительность, мин	1—5	1—3

деталей в радиоэлектронике. Применяют соединения серебра в основном для активации поверхности пластмасс перед химическим меднением. При этом наличие на поверхности бурой окраски, вызванной осадком крупных частиц серебра (0,005—0,01 мкм), свидетельствует о качестве активирования.

Рекомендуемые составы растворов приведены в табл. 17. Раствор № 1 отличается малой концентрацией и небольшим расходом соли палладия, поэтому его использование более целесообразно, чем раствора № 2.

После активирования производят промывку в непроточной обессоленной воде для улавливания благородного металла. Затем детали промывают в проточной воде и загружают в ванну химического покрытия.

При применении раствора № 2 после активирования диэлектрик обрабатывают в растворе, содержащем 50 мл/л 25 %-го раствора аммиака.

Для приготовления раствора № 1 расчетное количество двухлористого палладия разводят в нагретой до 50—60 °С соляной кислоте. Полученный концентрат охлаждают и разбавляют обессоленной водой до требуемого объема. Раствор пригоден к использованию, если смесь его с равным объемом свежеприготовленного раствора сенсибилизации окрашивается в красный или коричнево-красный цвет.

Бурый осадок металлического палладия, появляющийся в процессе эксплуатации вследствие попадания ионов олова из раствора сенсибилизации при недостаточной промывке, удаляют периодическим фильтрованием.

Раствор № 2 приготовляют следующим образом. Растворяют азотнокислое серебро в небольшом количестве воды. Затем добавляют аммиак до растворения образовавшегося коричневого осадка закиси серебра и воду до требуемого объема.

Корректируют растворы активирования по данным химического анализа концентрированным раствором активатора.

В растворы активирования не должны попадать ионы железа (Fe^{3+}), так как они окисляют металлические частицы палладия, разрушая центры катализа.

Прямое активирование

Прямое активирование основано на способности травленой поверхности, действующей как ионообменник, сорбировать такое количество металла-активатора, которое обеспечивает инициирование реакции химического осаждения металла (не менее 10 мг/м²). Успешность завершения активирования в значительной степени зависит от природы диэлектрика и физико-химических свойств его поверхности.

Прямое активирование применяют для хорошо травимых пластмасс и не используют для гладких поверхностей (например, стекла, нитроцеллюлозы, полиэтилена, силиконового каучука, фторопласта) перед химическим никелированием.

Количество металла - активатора, сорбируемого поверхностью, и эффективность активации во многом обусловливаются состоянием ионов палладия в растворе (рис. 15), которое определяется природой и концентрацией аниона, концентрацией Pd^{2+}, температурой и кис-

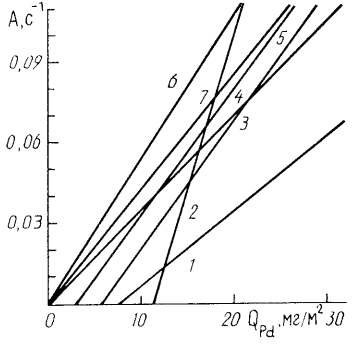


Рис. 15. Зависимость эффективности активации (А) при химическом меднении (**1—6**) и никелировании (**7**) поверхности пластика АБС марки СНК от количества сорбированного палладия (Q_{Pd}) при изменении:

1—температуры раствора (2 г/л $PdCl_2$ и 37 г/л KCl) в интервале 20—80 °С; **2, 3**— концентрации $PdCl_2$ от 0,2 до 5 г/л в растворах соответственно KCl и HCl; **4, 5**— продолжительности активирования от 2 до 30 мин в растворах соответственно KCl и HCl (перед активированием поверхность сенсибилизирована в растворе Sn^{2+}, **кривые 3 и 4**)

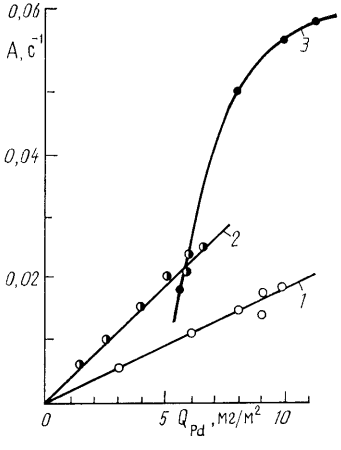


Рис. 16. Зависимость эффективности активации (А) при химическом никелировании от количества Pd, сорбированного в сернокислом растворе нетравленой поверхностью пластика АБС марки СНК (Q_{Pd}), при изменении:

1—концентрации H_2SO_4 (0—90 %); 2—продолжительности активирования (2—60 мин) в растворе $PdCl_2$ (0,5 г/л в 30 %-й H_2SO_4); 3—температуры активирования (20—80 °С)

лотностью раствора. Наибольшей эффективностью обладают сернокислые растворы при температуре 60—80 °С (рис. 16). Эффективность активации снижается в хлористых растворах при температуре выше 60 °С.

При ионном активировании обычно используют раствор № 1, значительное распространение получил и раствор № 2 (табл. 18). Для повышения эффективности активации растворы № 1 и 2 рекомендуют нагревать до 40—60 °С. Активирование диэлектриков (преимущественно печатных плат), сопряженных со значительной величины поверхностями из металла (медь, латунь, бронза), производят в растворе № 3. В нем палладий находится в виде прочного аммиачно-трилонового комплекса, поэтому контактного выделения палладия на металле не происходит.

Избирательное активирование в ионных растворах возможно при значениях pH от 0,5 до 2,5. При pH>2,5 начинается гидролиз двухлористого палладия, и образующаяся гидроокись может вызвать осаждение покрытия на приспособлении; при pH<0,5 снижается каталитическая активность раствора. На практике процесс осуществляют при pH=1,8—2,0.

Приготовление растворов № 1 и 2 аналогично приведенному выше (см. табл. 17, раствор № 1). Для получения сернокислого раствора можно использовать и двухлористый палладий. Для этого расчетное его количество растворяют при нагревании в концентрированной соляной кислоте (1—2 мл/л). После охлаждения в полученный раствор добавляют при перемешивании концентрированную серную кислоту (3—6 мл/л) и выпаривают до появления густых белых паров. Затем сухой остаток растворяют в обессоленной воде, раствор помещают в рабочую ванну и доливают воду до требуемого объема.

18. Составы (г/л) ионных растворов и режимы прямого активирования

Компоненты и параметры	Номер раствора		
	1	2	3
Палладий двухлористый $PdCl_2$	0,5—1,0	—	~4
Палладий сернокислый $PdSO_4$	—	0,3—1,0	—
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³), мл/л	3—10	—	—
Кислота серная H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³), мл/л	—	3—6	—
Трилон Б	—	—	~12
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й), мл/л	—	—	350
Кислотность, pH	1—2	1—2	—
Температура, °С	18—25	18—25	18—25
Продолжительность, мин	3—8	3—6	2—3

Для приготовления раствора № 3 расчетное количество $PdCl_2$ разводят при 50—60 °С в заданном количестве аммиака. Затем раствор охлаждают до 18—30 °С, вводят при перемешивании нужное количество трилона Б, доливают до уровня обессоленную воду и фильтруют в рабочую ванну. Хранят его плотно закрытым.

Содержание в растворах активирования $PdCl_2$ необходимо проверять не реже 1 раза в неделю и корректировать концентратом активатора (на основании данных химического анализа).

Наиболее широкое применение в промышленности имеют коллоидные (совмещенные) растворы активирования, разработанные Шипли. Их получают при смешивании избытка двухлористого олова с двухлористым палладием. При этом образуются соединения анионного типа $PdSn_mCl_x^{n-}$, которые со временем разлагаются, образуя коллоидные растворы. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с ионными растворами: большой избирательностью в работе, более сильной активацией, возможностью активировать поверхности, комбинированные из металла и ди-

19. Составы (г/л) коллоидных растворов и режимы активирования

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Палладий двухлористый $PdCl_2$	0,2—1,2	0,2—1,2
Олово двухлористое $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	30—50	30—70
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³), мл/л	250—300	140—180
Калий хлористый KCl	—	150—200
или		
Натрий хлористый NaCl	—	115—140
Температура, °С	18—25	18—25
Продолжительность, мин	1—5	0,5—2,0

электрика с получением значительной прочности сцепления покрытия как с металлом, так и с диэлектриком.

При активировании коллоидными растворами на поверхности пластмасс сорбируются комплексные соединения палладия и олова, оседают коллоидные частицы палладия и продукты гидролиза олова. Общее количество палладия на обрабатываемой поверхности достигает 5 мг/м², или около 10^7 атомов на 1 мкм². Однако они приобретают каталитическую активность только после обработки в растворе акселератора, удаляющего избыток соединений олова, образующих защитные слои на коллоидных частицах палладия. Селективность активирования в значительной мере зависит от концентрации палладия в растворе. Нижняя ее граница обусловливается получением некачественного химического покрытия вследствие недостаточного количества каталитически активных центров, а верхняя — осаждением покрытия на подвесочном приспособлении из-за их избытка.

Применение раствора № 2 является предпочтительным, так как добавка хлоридов делает его более стабильным. При сохранении в нем исходного содержания двухлористого олова, соляной кислоты и хлористого калия (натрия) концентрация двухлористого палладия может быть снижена до 0,03 г/л. Каталитическая способность активатора в этом случае сохраняется при существенном увеличении продолжительности активирования. Раствор, содержащий 0,1 г/л $PdCl_2$, стабильно работает и обеспечивает требуемую каталитическую активность поверхности полимеров при обработке в течение 5 мин.

Обработку в растворах активирования желательно проводить при механическом покачивании подвесок или вращении барабанов.

Коллоидный раствор приготовляют следующим образом. Рассчитанное количество двухлористого палладия растворяют при нагревании до 50—80 °С в соляной кислоте (6,2 мл на 1 г соли). Раствор охлаждают и разбавляют обессоленной водой из расчета 10 мл воды на 1 г $PdCl_2$. Двухлористое олово растворяют в нагретой до 40—50 °С соляной кислоте (0,5 мл на 1 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$), охлаждают, разбавляют обессоленной водой до расчетного объема 1,2 мл на 1 г соли олова и при перемешивании медленно вливают его в раствор двухлористого палладия. Полученный концентрат нагревают до 90—100 °С и выдерживают при этой температуре в течение 10—15 мин. После этого к нему добавляют раствор, содержащий хлориды (для раствора № 2), остальную часть соляной кислоты и воду до требуемого объема. Раствор не фильтруют и предохраняют от излишнего контакта с воздухом (не перемешивают сжатым воздухом, в нерабочее время ванну закрывают крышкой). Концентрат его также хранят в плотно закрытой посуде. Свежеприготовленный раствор имеет темно-коричневый цвет. По мере эксплуатации он изменяется до бледно-янтарного.

В коллоидных растворах активирования периодически контролируют содержание компонентов и по мере необходимости корректируют введением концентрата, раствора двухлористого олова в соляной кислоте, кристаллического двухлористого олова или соляной кислоты. При образовании осадка или ослаблении активирующего воздействия в процессе эксплуатации раствор корректируют по содержанию всех компонентов и прогревают при 60—80 °С в течение 15—20 мин. Если при этом не достигают полного восстановления активирующих свойств, его обрабатывают перекисью водорода при нагревании и перемешивании, производят электрохимическую обработку при плотности тока 0,5—2,5 А/дм² с нерастворимыми электродами.

В связи со значительной стабильностью коллоидных растворов их корректируют сравнительно редко. Уменьшение же их объема из-за уноса поверхностью деталей и подвесок компенсируют добавлением раствора, содержащего 180 мл/л соляной кислоты и 150 г/л хлористого калия.

Существенное влияние на равномерность последующего покрытия при использовании коллоидного катализатора оказывает продолжительность промывки. Если она меньше требуемой, то после активирования не произойдет гидролиз комплекса палладия и олова или же не будет удален обволакивающий частицы металлического палладия слой гидроокиси Sn^{4+}. Увеличение продолжительности промывки

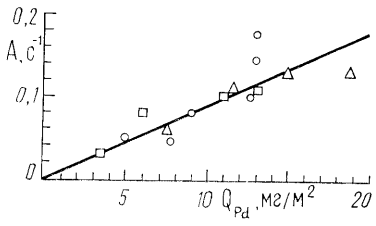


Рис. 17. Зависимость эффективности активации (A) при химическом никелировании от количества Pd, сорбированного поверхностью пластика АБС (Q_{Pd}) в растворе активирующего травления, содержащем 350 г/л CrO_3 и 0,5 г/л $PdCl_2$ в 30%-й H_2SO_4 при изменении:

○—продолжительности активирующего травления (1—30 мин) при 65 °С; △—концентрации $PdCl_2$ (0,1—4 г/л); □—температуры (20—80 °С)

приводит к смыву реагирующих компонентов. Оптимальная продолжительность этой операции после активирования — 2 мин, после акселерации — 1 мин.

В то же время промывка должна быть тщательной во избежание заноса солей или металлических частиц палладия в другие растворы и производиться в воде, не содержащей солей железа, так как указанные загрязнения уменьшают стабильность растворов химических покрытий.

Находит применение и вариант способа прямого активирования, называемый активирующим травлением. Для его осуществления используют любой состав травления, в котором могут растворяться соли металлов-активаторов: палладия, серебра, золота, платины. Особенно эффективным является раствор, состоящий из 25—35 % серной кислоты, 22—28 % хромового ангидрида и 0,005—0,05 % металла-активатора. При применении палладия активирующее травление протекает более эффективно, если в растворе отсутствуют хлориды. Если же для приготовления раствора используют двухлористый палладий, то его предварительно переводят в сернокислое соединение, так, как описано выше.

Эффективность активации в растворах активирующего травления прямо пропорциональна количеству сорбированного палладия (рис. 17).

Несмотря на явные преимущества активирующего травления, оно имеет и ряд недостатков, значительно ограничивающих его промышленное применение. Основными из них являются следующие: большие потери благородного металла из-за частого обновления раствора травления и уноса его поверхностями обрабатываемых деталей и подвесочных приспособлений, трудность поддержания в вязком растворе концентрации металла-активатора в требуемых пределах.

Качество активации оценивают визуально, по изменению цвета поверхности или путем определения количества сорбированного ею активатора. Общим показателем, характеризующим состояние растворов и успешность проведения операций активации и последующего химического осаждения подслоя, служит продолжительность периода индукции реакции химического получения подслоя.

Акселерация

Процесс акселерации направлен на то, чтобы превратить активатор, оставшийся на поверхности диэлектрика после прямого активирования, в активный катализатор. В ионных растворах это достигается путем восстановления ионов в каталитически активные металлы, а в коллоидных — за счет превращения соединений $Sn(OH)Cl$ в ионы Sn^{2+}, способные взаимодействовать с ионами Pd^{2+} по реакции (13). При этом в результате происходящих процессов на обрабатываемой поверхности закрепляются коллоидные частицы металла, окруженные более крупными частицами гидроокисных соединений Sn^{4+}. При последующей промывке в воде гидроокиси смываются, и на поверхности остаются адсорбированные каталитически активные частицы металлического палладия.

Акселерация повышает эффективность активации и начальную скорость химического осаждения никеля, а также стабильность растворов химического осаждения покрытий.

В качестве восстановителей растворов акселерации при ионном активировании обычно применяют те же соединения, что и для химических покрытий.

Для акселерации поверхностей, активированных коллоидными растворами, используют растворы кислот (борфтористоводородной, соляной, щавелевой, серной, фосфорной), щелочей (гидроокиси натрия, углекислого натрия), а также некоторых (преимущественно кислых) солей. Наиболее часто используют режимы акселерации, приведенные в табл. 20.

Обработка в растворах № 1—4 при последующем химическом никелировании приемлема для большинства диэлектриков. При химическом меднении наиболее эффективна акселерация в растворе № 2.

Для приготовления растворов акселерации в небольшом

20. Составы (г/л) растворов и режимы акселерации

Компоненты и параметры	Номер раствора			
	1	2	3	4
Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	50—150	—	—	—
Натрия гидроокись NaOH	—	20—40	—	—
Кислота соляная HCl (плотность 1,19 г/см³)	—	—	80—120	—
Аммоний фтористый кислый $NH_4F \cdot HF$	—	—	—	~120
Температура, °С	40—60	18—25	18—35	~40
Продолжительность, мин	2—8	2—5	1—5	1—2

количестве обессоленной воды (≈1/4 объема ванны) разводят при перемешивании расчетное количество компонентов. После этого в раствор доливают обессоленную воду до требуемого объема.

Корректируют растворы по данным химического анализа.

В процессе эксплуатации растворов акселерации в них накапливается двухлористое олово. Максимально допустимое его количество — 2—3 г/л.

После акселерации в растворах № 1 и 2 промывку иногда не производят, что обеспечивает большую стабильность растворов химического нанесения покрытий за счет постоянного корректирования их некоторыми компонентами.

Регенерация благородных металлов

Благородные металлы (палладий, серебро), содержащиеся в растворах ванн улавливания, отработанных растворах активирования и осадках, накапливающихся в них, подлежат обязательной регенерации. Причем регенерируемый металл возвращают в технологический цикл или сдают в отходы.

Регенерацию палладия производят способами контактного осаждения, восстановлением его гипофосфитом, формалином, гидразин-гидратом, диметилглиоксимом и другими восстановителями.

Наибольшее практическое применение получил способ контактного осаждения более активным металлом, чаще всего цинком (хотя возможно применение алюминия и других металлов в виде гранул и кусков).

Перед регенерацией способом контактного осаждения определяют содержание в растворе палладия и соляной кислоты. Если концентрация последней меньше 20—30 г/л, в раствор вводят соляную кислоту, загружают расчетное количество цинка с 20—30 %-м избытком и выдерживают до полного осветления и обесцвечивания раствора (ориентировочно около 24 ч). При этом контролируют концентрацию соляной кислоты по скорости растворения цинка. После проверки полноты осаждения палладия светлую часть состава сливают, а осадок промывают небольшими порциями концентрированной соляной кислоты до растворения олова, содержащегося в коллоидных растворах. Полноту его растворения проверяют добавлением пробы соляной кислоты после промывки осадка к кислому раствору двухлористого палладия. При отсутствии олова раствор палладия не изменяет цвет. Затем осадок металлического палладия тщательно промывают обессоленной водой и растворяют при нагревании в соляной кислоте с добавлением 10—20 мл/л перекиси водорода. Полученный раствор кипятят для удаления избытка перекиси, определяют содержание палладия и соляной кислоты и используют для приготовления концентрата растворов активирования.

Для восстановления палладия гипофосфитом или гидразин-гидратом раствор нагревают до 40 °С и при перемешивании осторожно добавляют к нему восстановитель до полного осаждения палладия (ориентировочно 10—20 г/л гидразин-гидрата или 10—50 г/л гипофосфита натрия). После того как осадок отстоится, проверяют полноту осаждения палладия и тщательно промывают его горячей водой. Полученный металлический палладий рекомендуется высушить в сушильном шкафу, поместить в фарфоровую чашу, прокалить при 1000 °С в течение 1—2 ч и по мере необходимости использовать для приготовления растворов активирования и других целей.

При восстановлении палладия диметилглиоксимом регенерируемый раствор упаривают до небольшого объема. Затем палладий двукратно осаждают диметилглиоксимом. Осадок отфильтровывают, прокаливают при 700 °С и растворяют в соляной кислоте, как указано выше, или в царской водке *.

Для извлечения серебра наиболее часто применяют способ его осаждения соляной кислотой или ее солями в виде белого творожистого осадка хлористого серебра. Раст-

* Смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 по объему.

вор с осадком отстаивают не менее суток, проверяют полноту осаждения серебра, добавляя соляную кислоту к отфильтрованной пробе раствора, фильтруют через плотную бязевую ткань, промывают и сушат при 105—120 °С.

Серебро осаждают также путем обработки раствора цинковым или алюминиевым порошком. Затем избыток порошка растворяют соответственно азотной кислотой или едким натром.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЙ ПОДСЛОЙ

Способы получения

Перед нанесением гальванических покрытий поверхности диэлектрика придают электропроводные свойства. Это достигается различными способами: путем химического восстановления металла из раствора его соли, электрохимического восстановления металла из окислов, введенных в состав поверхностного слоя диэлектрика или промежуточного покрытия, образования электропроводных соединений (фосфидов, сульфидов и др.), нанесения электропроводных эмалей, металлических покрытий конденсационным способом, натирания порошка графита или металла и т. д. Самое широкое применение в промышленности нашел способ химического восстановления металла — никеля, меди и в некоторых случаях — серебра. Он является сравнительно высокопроизводительным и не требует сложного оборудования.

Для получения защитно-декоративных покрытий чаще всего используют химическое никелирование, так как оно по сравнению с меднением имеет ряд преимуществ:

а) позволяет получать более твердое покрытие с большей механической прочностью, химической стойкостью и устойчивостью к биполярному эффекту;

б) обеспечивает довольно быстрое достижение необходимой электропроводности за счет повышенной скорости покрытия;

в) на слой химически осажденного никеля можно сразу наносить никель способом катодного восстановления, исключая операции нанесения подслоя меди, что упрощает технологию получения покрытий;

г) растворы его сравнительно просты по составу, обладают большей стабильностью, менее чувствительны к воздействию загрязняющих примесей, позволяют легче обеспечивать селективность нанесения покрытий, более удобны для использования в автоматическом оборудовании.

Для химического же меднения характерны хорошая электропроводность и эластичность получаемого покрытия.

В присутствии слоя меди у гальванопокрытий возрастает стойкость к резким колебаниям температуры. По этой причине химическое меднение используют для нанесения покрытий на большие поверхности. Кроме того, на медь проще, чем на никель, наносить гальванические покрытия, так как полученные химическим способом слои никеля быстрее пассивируются. Немаловажным является и то, что растворы меднения работают при температуре 18—25 °С, а растворы никелирования необходимо нагревать хотя бы до 30—40 °С.

Наиболее широко химическое меднение используют в производстве печатных плат, экранов и медных зеркал.

В технологических процессах химического никелирования и меднения обычно применяют растворы многоразового пользования. Такие растворы должны обладать большой стабильностью и малой чувствительностью к загрязнениям, многократно корректироваться. В некоторых случаях целесообразно применять растворы и одноразового пользования. При этом может возрасти эффективность использования материалов, применены более простой состав раствора или дешевые его компоненты, повышена стабильность качества покрытия, а также упрощен технологический процесс его получения. Выбор того или иного раствора обусловливается технико-экономическими показателями.

Наибольшей электропроводностью среди всех покрытий обладает химически осажденное серебро. Удельное его электросопротивление приближается к значению металлургического и равно 1,7 мкОм · см. Прочность сцепления со стеклом при восстановлении глюкозой — 16—18, сегнетовой солью — 14—16, формалином — ~8 МПа. При нагреве до 300 °С прочность сцепления увеличивается с 18 до 32 МПа.

Химическое серебрение применяют при нанесении электропроводного подслоя или самостоятельного покрытия с малым удельным сопротивлением на детали из пластмасс, стекла, керамики, других диэлектриков и их сочетаний как между собой, так и с металлами. Его используют и при получении отражающих поверхностей (преимущественно на прозрачных диэлектриках). Но высокая стоимость серебра, недостаточная прочность сцепления с основой и миграция его по поверхности пластмасс, а также незначительная стабильность традиционных (аммиачных) растворов существенно ограничивают сферу применения химического серебрения.

В качестве электропроводного подслоя в промышленности применяют сульфиды меди и электропроводные эмали. Это дает возможность расширить ассортимент диэлектриков, пригодных для получения гальванических покрытий,

снизить стоимость процесса формирования электропроводного подслоя, исключить применение драгоценных металлов. С помощью электропроводных эмалей можно решить проблему нанесения покрытий на гигроскопичные и пористые материалы (дерево, кожу, гипс, полиуретан и т. п.). Но ряд недостатков, присущих этим способам, не позволяет широко использовать их для получения гладких защитно-декоративных покрытий.

Химическое никелирование

Основы процесса. Химическое осаждение никеля возможно на активированной (преимущественно соединениями палладия) поверхности диэлектрика. В начальный период оно происходит только на отдельных частицах катализатора (рис. 18), а затем продолжается автокаталитически. Постепенно частицы увеличиваются и сливаются в сплошное покрытие. Процесс продолжают до получения толщины, обеспечивающей электропроводность, достаточную для последующего нанесения электрохимических покрытий (обычно 0,3—0,8 мкм).

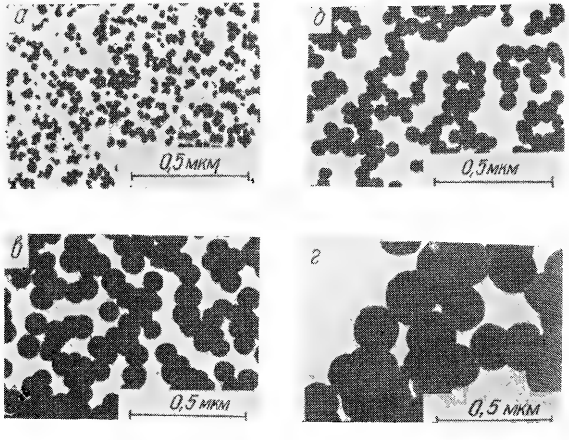


Рис. 18. Частицы химически осажденного никелевого покрытия на активированном диэлектрике в начальный период формирования покрытия при размере полусфер, мкм:
а—0,02; **б**—0,06; **в**—0,1; **г**—0,2

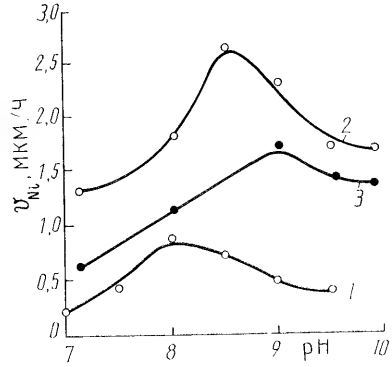


Рис. 19. Зависимость средней скорости осаждения покрытия (ϑ_{Ni}) от pH аммиачного раствора никелирования при продолжительности процесса:
1—30 мин; **2**—1 ч; **3**—6 ч; температура, °С: **1**—20; **2, 3**—30

Для начала реакции химического восстановления никеля на активированной поверхности диэлектрика должно быть 0,1—1,0 мг/м² палладия.

При выборе растворов химического никелирования учитывают, что многие диэлектрики имеют небольшие жесткость и теплостойкость и более высокий по сравнению с металлами коэффициент линейного теплового расширения. Поэтому часто стараются не применять растворы с высокой рабочей температурой (выше 60 °С), а также те из них, которые дают напряженные осадки. Растворы, регламентированные ГОСТ 9.305—84, применяют лишь для диэлектриков, выдерживающих температуру обработки 75—90 °С и более (стеклопластики, кварц и др.).

Для химического никелирования пластмасс используют низкотемпературные гипофосфитные кислые (pH=4—7) и щелочные (pH=8—11) растворы. Наибольшее применение в промышленности получили щелочные аммиачные растворы. Они просты по составу, обладают высокой стабильностью и низкой чувствительностью к солям палладия, работают при 30—40 °С, а иногда и комнатной температуре. В качестве восстановителя служит фосфорноватистокислый натрий (гипофосфит натрия), а комплексообразователя и буфера — соли аммония или смесь солей аммония

и цитрата. Для обеспечения более надежной работы в их состав вводят стабилизаторы: соединения свинца, тиосоединения, цианиды и др.

Скорость никелирования в аммиачных растворах достигает максимума при pH=8—8,5 (рис. 19). При повышении температуры она возрастает и при 90—95 °С может достигать 20—30 мкм/ч.

Согласно электрохимической трактовке автокаталитическое восстановление никеля гипофосфитом протекает по суммарному уравнению, отражающему сопряженные реакции анодного окисления гипофосфита и катодного восстановления никеля:

$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \xrightarrow{Ni} Ni + 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+ \quad (\text{при } pH < 6) \qquad (14)$$

и

$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \xrightarrow{Ni} Ni + 2HPO_3^{2-} + H_2 + 4H^+ \quad (\text{при } pH > 6). \qquad (15)$$

Одновременно происходит выделение фосфора:

$$4H_2PO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2P + 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H_2O \qquad (16)$$

и разложение гипофосфита:

$$H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow{Ni} H_2PO_3^- + H_2. \qquad (17)$$

Практически на осаждение 1 г покрытия расходуется 4,0—4,5 г гипофосфита. При этом коэффициент его использования достигает 70—90 % (при расчете по уравнениям реакций (14) и (15).

Свойства покрытия. Покрытия, получаемые из щелочных растворов, содержат 3—7 и из кислых—6—15 % фосфора преимущественно в виде перенасыщенного твердого раствора в никеле. Но распределение его в осадках довольно неравномерное, что может вызвать слоистость покрытий.

Цвет	От светло-серого до темно-серого
Плотность, г/см³	7,9—8,25
Структура при массовой доле фосфора, %:	
<7	Кристаллическая
>7	Аморфная
Твердость по Виккерсу, МПа, при массовой доле фосфора, %:	
3—7	7000
9—11	5800
10—13	5200
Твердость после термообработки при 400 °С, МПа	9000—10000
Предел прочности при растяжении, МПа	400—800
Модуль упругости, МПа	120 000
Модуль упругости после термообработки при 400 °С, МПа	190 000
Относительное удлинение при разрыве, %	1—3
Коэффициент линейного теплового расширения, 10^{-6}/°С	13—14,5
Удельное объемное электросопротивление, мкОм·см	30—60

Присутствие фосфора в химически осажденных покрытиях удельное объемное сопротивление увеличивает по сравнению с чистым никелем в среднем в 4,5—8,7 раза. Значительное влияние на электросопротивление оказывают также факторы, изменяющие структуру покрытия: состав раствора, его pH и температура, толщина покрытия.

Удельное электросопротивление тонких (толщиной в несколько сотых микрометра) никель-фосфорных покрытий на 3—4 порядка превосходит электросопротивление покрытий толщиной в десятки микрометров (табл. 21).

21. Удельное электросопротивление никель-фосфорных покрытий на стекле, полученных из кислых растворов

Толщина покрытия, мкм	Температура термообработки, °С	Удельное поверхностное сопротивление, Ом	Удельное объемное сопротивление, мкОм·м
0,024	—	$5 \cdot 10^4$	1200
	100	$8 \cdot 10^3$	192
	200	$1 \cdot 10^3$	24
	300	$7 \cdot 10^2$	16,8
0,03	—	$\sim 1 \cdot 10^4$	~ 300
	100	$\sim 1 \cdot 10^3$	~ 30
	200	$2 \cdot 10^2$	6
	300	$1 \cdot 10^2$	3
0,08	—	100—130	8—10
0,6	—	3	1,8

22. Составы (г/л) растворов и режимы химического никелирования

Компоненты и параметры	Номер раствора			
	1	2	3	4
Никель двухлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20—30	—	—	3—7
Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	25—30	~20	—
Натрий лимоннокислый трехзамещенный $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5H_2O$	—	—	~10	—
Аммоний хлористый NH_4Cl	24—30	—	~30	10—17
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$	—	33—40	—	—
Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	32—42	32—42	~30	8—15
Натрий азотистокислый $NaNO_2$	0,02—0,10	0,02—0,08	0,02—0,08	—
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й), мл/л	30—40	30—40	~40	—
Кислотность, pH	8,5—9,0	8,5—9,0	8,5—9,0	8,9—9,2
Температура, °C	30—40	30—40	30—40	20—25
Плотность загрузки, дм²/л	1—2	1—2	1,5—2,0	14—55
Скорость никелирования при температуре 30 °C, мкм/ч	~1,8	1,6—2,0	1,6—2,0	—
Продолжительность, мин	3—15	3—15	5—15	10—40

Термообработка приводит к значительному уменьшению электрического сопротивления покрытий, и особенно при малой их толщине.

Пористость никель-фосфорных покрытий такая же, как и у гальванически осажденного никеля, а коррозионная стойкость выше, чем у него. Однако имеются данные, что покрытия, химически осажденные из щелочного раствора и содержащие 4,5 % фосфора, обладают значительно меньшей коррозионной стойкостью, чем никелевые, полученные катодным восстановлением.

Составы растворов (табл. 22). Раствор № 1 является наиболее употребляемым. Он довольно стабильный, очень чувствителен к активации (6 мг/м² Pd), образует электропроводный подслой на поверхности пластмасс в течение 4—6 мин, обеспечивает скорость никелирования до 4,0—4,5 мкм/ч при 40 °C. Раствор № 2 аналогичен раствору № 1, но уступает ему по стабильности. Раствор № 3 применяется в основном для никелирования пластмасс насыпью, сравнительно стабилен.

Раствор № 4 предназначен для одноразового использования при большой плотности загрузки. Он работает до полного выделения металла. При этом толщина покрытия определяется величиной обработанной поверхности (при загрузке 26—31 дм²/л она равна 0,6—0,5 мкм).

Осаждение покрытий производят преимущественно при перемешивании растворов и покачивании подвесок с деталями.

Из кислых растворов химического никелирования диэлектриков наиболее распространен состав, г/л:

никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	20—30
натрий уксуснокислый $CH_3COONa \cdot 3H_2O$	10—15
кислота уксусная (98 %-я) CH_3COOH	6—6,5
натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10—15
тиомочевина $(NH_2)_2CS$	0,002—0,003

при следующих режимах обработки:

температура, °C	90—95
pH	4,5—5,0
плотность загрузки, дм²/л	~1

Его используют при получении покрытий преимущественно на неорганических диэлектриках (керамика, кварц, фарфор и др.).

Все большее практическое значение (особенно при никелировании пластмасс, керамики и стекла) приобретают аминоборановые и борогидридные растворы. Но их применение ограничено дефицитностью, высокой стоимостью восстановителей (борогидрида натрия, диметиламинобората, диэтиламинобората и др.) и малой стабильностью растворов.

Химическое никелирование диэлектриков может быть осуществлено и в растворах, содержащих в качестве восстановителя гидразин. Причем покрытия содержат 97—99 % никеля, а электропроводные и магнитные их свойства приближаются к свойствам чистого никеля. Но скорость их осаждения небольшая, и поэтому процесс необхо-

димо осуществлять при повышенной температуре (85—100 °С). В связи с этим, а также наличием других недостатков восстановление никеля гидразином не получило распространения в промышленности.

Растворы химического никелирования приготавливают следующим образом. В подогретой до 30—40 °С обессоленной воде растворяют рассчитанные количества компонентов в последовательности, приведенной в рецептуре. После этого раствор доводят обессоленной водой до рабочего объема, фильтруют, проверяют значение pH и в случае необходимости корректируют его аммиаком или уксусной кислотой (если электролит кислый).

Эксплуатация растворов. В процессе эксплуатации щелочных растворов химического никелирования постоянно уменьшается значение их pH за счет реакции осаждения никеля и улетучивания аммиака. Поэтому ежедневно перед началом и через каждые 1—2 ч работы их проверяют и корректируют аммиаком или смесью равных объемов аммиака и 25 %-го раствора гидроокиси натрия. При уменьшении значения pH замедляется скорость реакции или она прекращается, а при увеличении сверх нормы происходит разложение растворов никелирования.

К разложению растворов могут привести также загрязнение их механическими и особенно металлическими примесями. Во избежание их накапливания растворы периодически (1—2 раза в смену) фильтруют. Случайно попавшие в них детали сразу извлекают.

Если в неработающем растворе (чаще всего в местах, где скапливаются загрязнения) появляются мелкие пузырьки газа и заметно помутнение, его немедленно перекачивают через фильтр в запасную емкость, охлаждают и добавляют стабилизатор, а рабочую ванну тщательно очищают. Осевший на ее стенках и дне никель удаляют разбавленной (1:1) азотной кислотой. Ванну тщательно промывают водой, нейтрализуют разбавленным раствором едкого натра или кальцинированной соды, промывают проточной водой, споласкивают обессоленной водой и только после этого через фильтр перекачивают в нее раствор из запасной емкости.

Для повышения стабильности растворов в конце каждой смены их перекачивают через фильтр в запасную емкость, добавляют стабилизатор, иногда подкисляют разбавленной серной или соляной кислотой, а освободившуюся ванну очищают от загрязнений, осадков никеля и моют.

Аналитический контроль растворов на содержание соли никеля и гипофосфита натрия осуществляют не реже 1 раза в смену, фосфита натрия — 3 раза в неделю.

Корректируют растворы основными компонентами (солями никеля и гипофосфитом натрия) приблизительно через 4 ч беспрерывной работы. При этом уменьшение содержания компонентов не допускается больше, чем на 30 % от первоначального. В раствор № 3 1 раз в сутки вводят пропорционально основным компонентам лимоннокислый натрий. Восполнять убыль хлористого аммония часто не требуется, так как он накапливается в растворах в процессе корректирования pH аммиаком. Стабилизатор добавляют вместе с основными компонентами или в конце работы (что предпочтительнее) в количестве 0,15—0,25 мл/л, на выходные дни — 0,5—1,0 мл/л. Для корректирования чаще всего используют растворы, содержащие 250 г/л соли никеля, 250 г/л гипофосфита натрия и 100 г/л азотистокислого натрия.

Щелочные растворы многократно корректируют до получения из 1 л 30—40 г никеля в виде покрытия. Такого количества металла достаточно для того, чтобы нанести 7—10 м² покрытия толщиной ~0,5 мкм. Затем раствор удаляют, так как в нем накапливаются продукты окисления гипофосфита — фосфиты и он становится вязким и непригодным для дальнейшей эксплуатации. При концентрации фосфитов, превышающей 150—200 г/л в щелочных и 40—60 г/л — в кислых растворах, в осадок выпадает труднорастворимый фосфит никеля, и раствор самопроизвольно разлагается. В этом случае раствор после отстаивания переливают в запасную емкость, производят анализ, корректируют до рецептурного состава и перекачивают в рабочую ванну, предварительно удалив из нее осадок никеля, как указано выше.

Способы устранения основных неполадок в работе щелочных растворов химического никелирования приведены в табл. 23.

Химическое меднение

Основы процесса. Процесс химического восстановления меди, так же как и никеля, имеет каталитическую природу, т. е. осаждение металла начинается только на активной поверхности катализатора и продолжается автокаталитически уже на меди. Реакция начинается при наличии на поверхности диэлектрика 0,3—0,5 г/м² палладия.

Для осуществления процесса химического меднения рекомендуется много разнообразных растворов. Состоят они из соли двухвалентной меди (чаще всего сернокислой), комплексообразователя, восстановителя — формалина, стабилизирующих и ускоряющих добавок, гидроокиси натрия, регулирующей кислотность раствора. В зависимости от комплексообразователя различают виннокислые, трилоновые (этилендиаминтетрауксуснокислые), лимоннокислые, глицериновые и другие растворы. Наибольшее практиче-

23. Основные неполадки при эксплуатации растворов химического никелирования

Неполадки	Причина	Способ устранения
Никель не осаждается	Несоответствие марки диэлектрика требуемой по техиологии	Проверить марку диэлектрика
	Слишком низкая температура раствора никелирования	Проверить температуру, в случае необходимости подогреть раствор никелированиия
	Очень низкое значение pH раствора никелирования	Проверить и откорректировать pH раствора никелирования
	Недостаток соли никеля и гипофосфита натрия в растворе	Проверить и откорректировать состав раствора никелирования
	Завышенное содержание стабилизатора	Заменить часть (30—50%) раствора никелированиия свежим, без стабилизатора
	Непригодность раствора травления, активирования или акселерации	Проверить пригодность растворов, откорректировать их состав, в случае необходимости заменить свежими
Никель осаждается на отдельных частях поверхности	Наличие внутренних напряжений в пластмассовой детали	Проверить и соблюдать режим литья деталей, произвести их термообработку
	Некачественная подготовка поверхности диэлектрика	Проверить и откорректировать режимы обработки и составы растворов обезжиривания, травления, активации
	Недостаток соли никеля и гипофосфита натрия в растворе никелирования	Проверить и откорректировать состав раствора никелирования
	Низкое значение pH раствора никелирования	Проверить и откорректировать значение pH раствора никелирования
	Завышеиное содержание стабилизатора в растворе иикелирования	Заменить часть раствора никелирования свежим, без стабилизатора

Продолжение табл. 23

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Низкая температура раствора никелирования	Проверить температуру и подогреть раствор никелирования
	Плотная загрузка деталей	Устранить взаимное касание деталей или со стенкой ванны, улучшить перемешивание их при обработке насыпью
	Недостаточная промывка деталей на операциях предварительной обработки	Улучшить промывку
	Образоваиие газовых «мешков»	Изменить положение детали на подвеске, произвести покачивание подвески
Осадок никеля блестящий	Заниженное содержание основных компонеитов в растворе травления	Проверить и откорректировать состав раствора травления
	Низкая температура раствора травления	Подогреть раствор травления
	Недостаточная продолжительность травления	Увеличить продолжительность травления
Недостаточная прочность сцепления, отслаивание или вздутие покрытия	Нарушены режимы литья пластмассовых деталей	Проверить и откорректировать режимы переработки пластмассы
	Некачественная подготовка поверхности	Проверить качество подготовки поверхности
Осадок никеля грубый, темный, шероховатый	Перетравлеиа поверхность детали	Уменьшить продолжительность или температуру травления
	Высокий показатель pH раствора никелирования	Проверить и откорректировать pH раствора никелированиия
	Загрязнение раствора механическими примесями	Профильтровать раствор никелирования
Раствор химического никелирования мутнеет, выде-	Начинается самопроизвольный распад раствора	Прекратить работу, профильтровать раствор в запасную емкость, охла-

Продолжение табл. 23

Неполадки	Причина	Способ устранения
ляются пузырьки газа		дить и добавить стабилизатор
	Завышена плотность загрузки раствора	Уменьшить плотность загрузки до рекомендуемой
	Загрязнение раствора механическими примесями, солями палладия или железа	Отфильтровать раствор, улучшить качество промывки после активации
	Завышенное содержание фосфита натрия	Заменить раствор свежим
Осаждение покрытия на подвесках, изолированных пластизолем	Завышена температура раствора травления	Охладить раствор травления
	Завышена продолжительность травления	Уменьшить продолжительность травления
	Завышенное содержание компонентов в растворе травления	Проверить состав раствора травления, в случае надобности разбавить его водой
	Завышены концентрация палладия в коллоидном или показатель pH в ионном растворах активирования	Откорректировать состав и показатель pH растворов активирования
Низкая скорость осаждения покрытия	Занижена концентрация компонентов раствора сенсибилизации, активирования или никелирования	Проверить и откорректировать состав растворов сенсибилизации, активирования и никелирования
	Занижена температура растворов сенсибилизации, активирования или никелирования	Проверить температуру растворов, в случае необходимости подогреть их
	Низкий показатель pH раствора никелирования	Проверить и откорректировать pH раствора никелирования
	Завышено содержание стабилизатора в растворе никелирования	Добавить свежий раствор никелирования без стабилизатора или заменить часть раствора свежим, без стабилизатора

Продолжение табл. 23

Неполадки	Причина	Способ устранения
Неравномерный блеск и цвет покрытия на одной и той же детали	Нарушен режим литья пластмассовых деталей	Проверить и соблюдать режим литья деталей, произвести их термообработку
	Наличие внутренних напряжений в пластмассовой детали	Изменить конструкцию пресс-формы или литниковую ее систему
	Некачественная подготовка поверхности	Проверить режимы процессов подготовки поверхности (особенно обезжиривания и травления)
Пузырьки на поверхности пластмассовой детали	Осуществлена смазка пресс-формы	Не применять смазку пресс-формы
	Наличие включений пластмассы другой марки	Тщательно очистить пресс-форму от пластмассы другой марки
	Загрязнена поверхность пластмассы	Дополнительно обезжирить поверхность пластмассы перед травлением
	Применен неподсушенный материал	Просушить материал до остаточной влажности 0,05%

ское применение получили первые из них. Они содержат виннокислый калий-натрий (называемый сегнетовой солью, или солью Рошеля), который образует с медью довольно прочный комплексный анион $[CuC_4H_4O_6(OH)_2]^{2-}$. Значительное распространение получили и трилоновые растворы, содержащие в качестве комплексообразователя трилон Б. Они могут работать в широком диапазоне температуры (20—60 °С), и скорость меднения в них выше, чем у лимоннокислых растворов. Остальные растворы имеют ограниченное применение.

Кроме формалина, сравнительно дешевого и доступного продукта, восстановителями ионов меди могут быть гипофосфит, гидразин, борогидрид, однако автокаталитические свойства меди при их применении выражены гораздо слабее, часто наблюдается ее пассивирование или низкая стабильность растворов. В связи с этим растворы с названными восстановителями не нашли практического использования.

В качестве стабилизаторов процесса применяют различные тиосоединения (чаще всего тиосульфат натрия, тио-

мочевину, сульфид свинца, цистин, диэтилдитиокарбамат натрия, роданин, 2-меркаптобензтиазол), а также цианиды, роданиды, полисульфиды, фенантролины и их производные, соединения селена, ртути, различные высокомолекулярные вещества, некоторые окислители, в том числе кислород, и др. Стабилизирующее действие на виннокислые растворы меднения оказывают также аммиак и углекислый натрий.

Реакция восстановления меди в процессе химического меднения может быть выражена следующим уравнением:

$$2H_2CO + Cu^{2+} + 4OH^- \xrightarrow{Cu} Cu + H_2 + 2HCOO^- + 2H_2O. \quad (18)$$

Она протекает при комнатной температуре и в щелочной среде при pH>10,5. Однако для ее начала на активированной поверхности необходимы более высокие значения pH: 11,0—11,5 — при концентрациях H_2CO 30—60 г/л и 12,0—12,5 — при 3—15 г/л.

Одновременно с реакцией (18) происходит побочная реакция Канниццаро, вследствие которой формальдегид окисляется в формиат-ион и метиловый спирт:

$$2H_2CO + OH^- \rightarrow HCOO^- + CH_3OH. \quad (19)$$

Возможна также реакция восстановления Cu^{2+} до Cu^+ с образованием закиси:

$$2Cu^{2+} + 5OH^- + H_2CO \rightarrow Cu_2O + HCOO^- + 3H_2O. \quad (20)$$

При увеличении концентрации щелочи скорость побочных реакций возрастает. При их протекании может расходоваться в 1,5—3 раза больше формальдегида, чем на реакцию восстановления меди. Поэтому используемые на практике растворы меднения на 1 моль Cu^{2+} содержат 3—6 молей H_2CO.

В результате протекания приведенных реакций в растворе меднения уменьшается содержание Cu^{2+}, формальдегида и OH^-, накапливаются Na_2SO_4, CH_3OH и HCOONa (сернокислый натрий, метиловый спирт и формиат натрия — муравьино-кислый натрий).

На скорость осаждения меди, стабильность раствора и физические свойства покрытия (плотность, цвет, блеск и т. п.) влияют природа комплексообразователя и его концентрация в растворе. В большинстве случаев чем прочнее образующееся комплексное соединение меди и больше концентрация комплексообразователя в растворе, тем меньше скорость восстановления Cu^{2+} и выше стабильность раствора.

Повышение концентрации формальдегида в виннокислых растворах мало влияет на скорость меднения. Исключением является лишь область малых концентраций H_2CO, где наблюдается довольно резкое увеличение скорости, особенно при повышенном содержании меди (рис. 20). Значительно большее влияние на скорость осаждения оказывает концентрация Cu^{2+} (рис. 21). По мере увеличения pH возрастает скорость меднения (рис. 22). Она повышается с ростом температуры и при введении некоторых добавок (например, углекислого натрия, пиридина).

В трилоновых растворах, содержащих добавки диэтилдитиокарбамата натрия, этилендиамина и железистосинеродистого (или железосинеродистого) калия, наблюдается

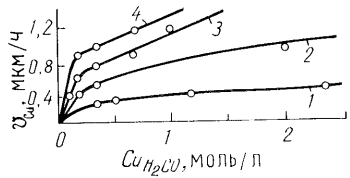


Рис. 20. Зависимость скорости меднения (ϑ_{Cu}) от концентрации формальдегида при 20 °С в перемешиваемых растворах с концентрацией Cu^{2+}, ммоль/л:
1—7 (pH=12,1); **2**—20 (pH=12,1); **3**—28 (pH=12,5); **4**—28 (pH =13,0)

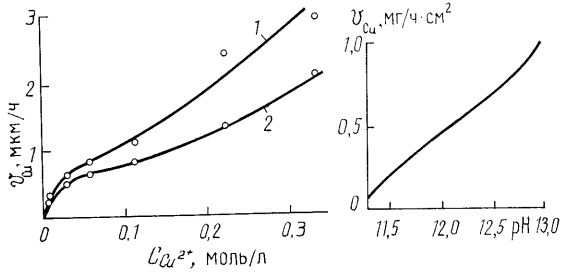


Рис. 21. Зависимость скорости меднения (ϑ_{Cu}) от концентрации Cu^{2+} в растворе № 1 (см. табл. 27) при концентрации H_2CO:
1—0,33 моль/л (pH=12,1); **2**—0,17 моль/л (pH =12,5)

Рис. 22. Зависимость скорости осаждения меди (ϑ_{Cu}) от pH раствора № 1 (см. табл. 27)

24. Скорость осаждения меди при 20 °С из трилонового раствора химического меднения*

Концентрация			pH раствора	Скорость меднения, мкм/ч
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/л	формалина, мл/л	добавки, %		
5	40	100	12,6	0,6
10	40	100	12,6	0,9
15	40	100	12,6	1,6
20	40	100	12,6	3,1
25	40	100	12,6	4,8
35	40	100	12,6	6,5
25	5	100	12,6	3,0
25	10	100	12,6	3,7
25	15	100	12,6	4,0
25	25	100	12,6	4,4
25	40	100	11,5	1,0
25	40	100	11,8	1,8
25	40	100	12,0	3,0
25	40	100	12,2	4,5
25	40	100	12,4	4,8
25	40	100	12,8	4,3
25	40	100	13,0	2,5
25	40	0	12,6	3,2
25	40	25	12,6	5,6
25	40	50	12,6	5,4
25	40	75	12,6	4,8

* С добавкой 0,01 г/л диэтилдитиокарбамата натрия, 0,1 г/л этилендиамина и 0,03 г/л железосинеродистого калия. Содержание трилона Б в 2 раза больше концентрации сернокислой меди.

почти линейная зависимость скорости меднения от концентрации соли меди (табл. 24). Концентрация формальдегида значительно меньше влияет на нее (точно так же, как и в виннокислых растворах), но при снижении содержания формалина до 10 мл/л замедляется начало процесса. Скорость осаждения меди мало зависит от щелочности раствора в интервале pH=12,2—12,8 и резко снижается как при уменьшении, так и увеличении значения pH. Уменьшение

концентрации добавок приводит к некоторому росту скорости меднения, а при их отсутствии она заметно ниже. Такая зависимость обусловлена различным действием отдельных добавок: диэтилдитиокарбамат натрия и железистосинеродистый калий тормозят процесс меднения, а этилендиамин — ускоряет его.

С повышением температуры растворов скорость восстановления меди и меднения возрастает с одновременным снижением их стабильности.

Свойства покрытия. Химически осажденная медь характеризуется мелкокристаллической структурой, повышенной твердостью и пониженной пластичностью по сравнению с металлургической отожженной медью. Некоторые механические ее свойства приведены ниже.

Цвет свежего осадка . . .	От бледно-розового до светло-коричневого
Внешний вид	Матовый или полублестящий
Плотность, г/см³	8,63
Содержание меди, %	97,7
Микротвердость, МПа . . .	900—1200
Температура плавления, °С . .	1085
Предел прочности при растяжении, МПа	340—410
Относительное удлинение, % .	2,8—4,2
Относительное удлинение после термообработки в гелиевой атмосфере при температуре больше 300 °С, %	7—8
Внутренние напряжения, МПа .	12—14

Механические свойства толстослойных осадков меди (порядка 25 мкм), полученных при 70±5 °С со средней скоростью 4,5 мкм/ч из трилонового раствора ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 10—12 г/л, трилон Б — 20—24 г/л, NaOH — 9,6 — 10 г/л, $K_3Fe(CN)_6$ — 0,03 г/л, 2,2′-дипиридил — 0,01 г/л, формалин (37 %-й) — 10 мл/л), приведены в табл. 25.

Накопление примесей в процессе длительной эксплуатации растворов снижает механические свойства меди.

Удельное электрическое сопротивление медных покрытий, получаемых химическим способом, значительно выше, чем у чистой металлургической меди (1,7 мкОм · см). Оно зависит от состава раствора, толщины и состава покрытия (табл. 26).

Большинство покрытий, полученных из растворов, не содержащих стабилизирующих добавок, имеют удельное

25. Зависимость механических свойств меди от продолжительности работы раствора химического меднения

Продолжительность работы раствора, ч	Относительное удлинение, %	Предел прочности при растяжении, МПа
1—6	2,83	289,1
7—12	4,66	334,2
13—18	4,46	245,0
19—24	2,79	174,0
25—30	1,60	125,1
31—36	2,21	243,8

26. Удельное электросопротивление медных покрытий, полученных на шероховатом стекле из раствора на основе состава № 1*

Комплексообразователь и его концентрация, ммоль/л	pH	Продолжительность меднения, мин	Толщина покрытия, мкм	Удельное поверхностное сопротивление, Ом	Удельное объемное сопротивление, мкОм·см
Сегнетова соль—80	12,5	10	0,13	2,0	26
		20	0,24	0,80	19
		30	0,42	0,40	17
		30	0,5**	0,076	3,8
		60	0,83	0,12	10
	13,0	10	0,20	0,66	13
		20	0,52	0,17	8,8
		30	0,76	0,13	9,9
		30	0,49**	0,074	3,6
		60	1,0	0,07	7,0
Трилон Б—100	12,5	30	0,64	0,08	5,1
		30	0,70**	0,048	3,3
		60	1,15**	0,03	3,4
Глицерин—160	12,5	30	1,03	0,046	4,7
		30	1,03**	0,040	4,1
Триэтаноламин—100	13,0	30	0,87	0,077	6,7

* См. табл. 27.
** Покрытие не содержит никеля.

27. Составы (г/л) растворов и режимы химического меднения

Компоненты и параметры	Номер раствора 1	2	3	4	5	6
Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7	6—10	10—15	~10	10—15	25—35
Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	22,5	40—50	50—60	~40	—	—
Натрий лимоннокислый трехзамещенный $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$	—	—	—	—	60—70	—
Трилон Б	—	—	—	—	—	50—70
Натрия гидроокись NaOH	4,5	8—10	10—15	7—8	10—15	18—20
Формалин H_2CO (37%-й), мл/л	26	8—10	10—15	13—14	15—20	20—30
Никель двухлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2	—	2—3	—	2—3	—
Натрий углекислый Na_2CO_3	2	2—4	2—3	—	2—3	—
Натрия тиосульфат (натрий серноватистокислый) $Na_2S_2O_3$	—	—	0,0005—0,001	0,0005—0,001	0,0005—0,00075	—
или						
Тиомочевина $(NH_2)_2CS$	—	—	—	0,0005—0,001	—	—
Натрия диэтилдитиокарбамат $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	0,01—0,15	—
Добавка, мл/л	—	0,8—1,0*	—	—	—	3**
Кислотность, pH	12,1—12,2	12,2—12,5	12,2—12,8	12,4—12,6	12,2—12,3	12,6—12,8
Температура, °C	18—25	18—25	18—25	18—25	18—25	18—25

Продолжение табл. 27

Компоненты и параметры	Номер раствора					
	1	2	3	4	5	6
Скорость покрытия, мкм/ч	~0,4	0,4—0,6	0,8—1	~1,0	1,0—1,2	4—5
Плотность загрузки, дм²/л	1—2	1,5—2,0	2,0—2,5	1,5—2,0	3—4	~1
Продолжительность, мин	20—40	15—25	10—20	10—20	10—15	2—7

* Раствор состава, г/л: калий цианистый KCN . . . 2—4
селен Se 1

** Раствор состава, г/л: натрия диэтилдитиокарбамат $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$ . . . . . ~ 1,7
этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$ . . . . . ~ 33,3
калий железистосинеродистый $K_4Fe(CN)_6$. ~ 11,7

электросопротивление порядка 3—4 мкОм · см. С увеличением концентрации добавок оно может значительно возрастать.

Покрытия, полученные из трилонового раствора с добавками, при толщине в несколько микрометров имеют электросопротивление 6—10 мкОм · см, при 10 мкм — 6,8—7,2 мкОм · см, при 25 мкм — около 2 мкОм · см.

Осадки из виннокислых растворов имеют удельное электросопротивление 2,3—2,6 мкОм · см при толщине 10—12 мкм и 2,1—2,3 мкОм · см при толщине до 25—30 мкм и выше.

Толщина медного подслоя, необходимая для последующего нанесения электрохимических покрытий, составляет 0,1—0,5 мкм. При аддитивном способе изготовления печатных плат (толстослойное меднение) толщина покрытия достигает 25—30 мкм.

Составы растворов. Химическое меднение диэлектриков чаще всего производят в растворах № 1—6 (табл. 27).

Раствор № 1 (раствор Майерса—Вейна) применяют для создания электропроводного подслоя на гладких поверхностях диэлектриков (преимущественно в гальванопластике). Присутствие в нем соли никеля способствует увеличению прочности сцепления покрытия со стеклом, углеродными волокнами и пластмассами, получению плотных однородных и светлых покрытий с содержанием никеля от 1 до 4 %. Раствор № 2 используют при нанесении электропроводных покрытий на пластмассы. Он содержит небольшие концентрации реагирующих веществ, отличается небольшой скоростью осаждения и высокой стабильностью

(может работать в течение 4—6 месяцев). Раствор № 3 содержит умеренное количество основных компонентов, довольно стабилен, может применяться для нанесения покрытий на органические и неорганические диэлектрики, имеет наибольшее распространение. В его состав (как и растворов № 4 и 5) входит сильный стабилизатор — тиосульфат натрия, не снижающий производительности раствора. Раствор № 4 используют для получения металлопокрытий на пластмассах насыпью; стабильность его — 16—17 суток. Растворы № 5 и 6 применяют при нанесении покрытий на печатные платы. Раствор № 5 сохраняет стабильность при многократном корректировании до нескольких месяцев. Раствор № 6, состав которого разработан ИХХТ АН Литовской ССР, обладает более высокой стабильностью, чем раствор № 5, и позволяет при корректировании состава длительное время наносить плотные пластичные с сероватым оттенком покрытия толщиной до 20—25 мкм.

Сегнетова соль (калий-натрий виннокислый) в растворах меднения может быть заменена виноградноки слым калий-натрием. Он имеет аналогичный состав, но отличается структурой. Вследствие этого растворы меднения, для приготовления которых он использован, характеризуются более низкой стабильностью.

Эксплуатация растворов. Главным недостатком растворов химического меднения является их невысокая стабильность. В процессе меднения (особенно в растворе, загрязненном механическими примесями) восстановление меди может происходить не только на активированной поверхности диэлектрика, но и в объеме раствора. Этому способствует и закись меди, образующаяся по реакции (20). Выделившаяся в объеме раствора медь, становясь новым центром кристаллизации, приводит к быстрому его разложению и преждевременному выходу из строя. Значительное влияние на работоспособность трилоновых растворов меднения оказывает накапливающийся в них формиат натрия. При достижении концентрации 40 г/л HCOONa раствор изменяет окраску, мутнеет и разлагается.

Стабильность растворов в значительной мере зависит от концентрации в них щелочи. В табл. 28 приведены предельные значения pH или содержания щелочи, превышение которых вызывает во время меднения восстановление меди в объеме раствора.

Стабильность растворов химического меднения зависит и от их химической чистоты, скорости разложения формальдегида по реакции (19), контакта с металлом, плотности загрузки, наличия стабилизаторов и др.

Для повышения стабильности растворов и качества покрытий необходимо:

28. Границы стабильности перемешиваемых виннокислых растворов меднения*

Концентрация, моль/л		Предельные значения	
Cu^{2+}	формальдегида	pH	содержание щелочи, моль/л
0,025	0,30	—	2,0
0,032	0,09	—	3,5
0,032	0,31	—	1,5
0,032	0,62	—	1,25
0,032	1,34	—	1,15
0,064	0,31	13,6	1,0
0,064	0,62	13,4	—
0,064	1,34	13,0	—
0,12	0,62	13,2	—
0,12	1,34	12,8	—
0,12	2,05	12,5	—

* При 20 °С, плотности загрузки 2,5 $дм^2$/л и соотношении концентрации Cu^{2+}, $C_4H_4O_6^{2-}$ и CO_3^{2-}, равном соотношению их в растворе № 1 (см. табл. 27).

а) поддерживать концентрацию стабилизаторов и кислотность раствора в установленных пределах;

б) не допускать превышения оптимальной плотности загрузки;

в) исключить возможность занесения активатора в раствор меднения;

г) не допускать соприкосновения раствора с металлом конструкции ванны, барабана или подвески (кроме контактных мест);

д) удалять механические или иные загрязнения из раствора, а также остатки покрытия на стенках или дне ванны и в трубопроводах;

е) производить непрерывное фильтрование с использованием фильтров с очень малыми порами (1—20 мкм);

ж) перекачивать раствор в конце каждой смены в чистую запасную ванну, добавлять в него стабилизатор, а освободившуюся ванну очищать от загрязнений и осадка меди;

з) перемешивать раствор сжатым воздухом в течение всего рабочего времени;

и) беспрерывно перемешивать детали, обрабатываемые насыпью, а подвески покачивать;

к) контролировать содержание формиата натрия в трилоновом растворе и заменять раствор при накапливании в нем 40 г/л формиата натрия;

л) располагать детали на подвесках таким образом, чтобы обеспечить свободный выход водорода и не создавать газовых «мешков»;

м) удалять металлическое покрытие с подвесок, корзин или барабанов при повторном их использовании, так как оно способствует преждевременному выходу из строя растворов активации и химического меднения.

Растворы № 1—5 (см. табл. 27) приготовляют в запасной емкости следующим образом. Последовательно растворяют расчетное количество гидроокиси натрия, сегнетовой соли (лимоннокислого натрия — для раствора № 5) и углекислого натрия в половине необходимого объема обессоленной воды. В другой половине объема разводят сернокислую медь и двухлористый никель и их раствор вливают небольшими порциями при перемешивании в первый. Полученную смесь фильтруют в рабочую ванну, доводят до нужного уровня и вводят в нее отдельно приготовленный раствор стабилизатора и формалин (последний представляет собой 37 %-й раствор формальдегида с 5—8 % метилового спирта (а иногда и более). Затем определяют и корректируют pH и приступают к работе.

Для приготовления стабилизатора раствора № 1 1 г селена разводят при нагревании до 50—60 °С в 15—20 мл 20—30 %-го раствора цианистого калия и разбавляют его обессоленной водой до 1 л.

Раствор № 6 рекомендуется готовить из отдельных концентратов, содержащих 200 г/л сернокислой меди, 380 г/л трилона Б и 80 г/л гидроокиси натрия, 400 г/л гидроокиси натрия, 5 г/л диэтилдитиокарбамата, 100 г/л этилендиамина, 35 г/л железистосинеродистого калия.

Для приготовления 10 л раствора смешивают в следующем порядке: 1,25 л раствора сернокислой меди, 1,25 л концентрата, содержащего 380 г/л трилона Б, растворенного в гидроокиси натрия (80 г/л), 2,5 л воды, 0,2—0,3 л формалина и 30 мл смеси равных объемов растворов диэтилдитиокарбамата, этилендиамина и железистосинеродистого калия указанной концентрации. В полученный раствор добавляют 0,22—0,23 л раствора гидроокиси натрия и воду до объема 10 л и доводят значение pH до 12,6—12,8.

Корректируют рабочие растворы химического меднения с помощью концентратов по данным химических анализов при снижении содержания сернокислой меди (Cu^{2+}) на 10—15 %, формалина — на 25—30 %, гидроокиси натрия — ниже рецептурного значения pH (практически через каждые 2,5—3 ч работы раствора). Периодически (через

3—4 дня) в раствор добавляют комплексообразователь в количестве 10 % первоначального содержания. Стабилизатор рекомендуется вводить пропорционально израсходованной меди в конце рабочего дня — 0,0005 г/л тиосульфата или тиомочевины в виде слабого раствора (0,1 г/л) и 0,003—0,005 г/л диэтилдитиокарбамата в виде 1 %-го раствора. Добавки в раствор № 6 вводят в начале рабочей смены в среднем по 50 % первоначального содержания, а после продолжительного перерыва (2—3 дня)—100 %.

При длительном хранении растворы № 1, 3 и 4 (см. табл. 27) рекомендуется подкислять 10 %-й серной кислотой до pH=5—6, а растворы № 5 и 6—до 10,0—10,5. При небольших перерывах растворы меднения подкисляют до pH=12,2—12,3. Для установления рабочего значения кислотности используют 10 %-й раствор гидроокиси натрия.

При разложении раствора его фильтруют в очищенную запасную емкость, анализируют и корректируют по всем компонентам, а рабочую ванну тщательно очищают разбавленной азотной кислотой (1:1) от осадка меди, нейтрализуют разбавленным раствором щелочи, промывают водопроводной и обессоленной водой. Затем перекачивают в нее раствор меднения и приступают к работе.

Возможна и несколько иная методика восстановления виннокислых растворов меднения, заключающаяся в том, что значение pH вышедшего из строя раствора меднения доводят раствором азотной или уксусной кислоты вместе с $NaNO_2$ до 4—6 и оставляют на несколько часов — до полного растворения осадка меди. Затем pH раствора снова доводят до рецептурного значения. С помощью этого способа можно регенерировать раствор № 1 3 раза и более. Но после каждой регенерации наблюдается снижение стабильности раствора и качества покрытия.

Способы устранения основных неполадок при эксплуатации виннокислых растворов химического меднения приведены в табл. 29.

Регенерация растворов. Сегнетова соль и трилон Б являются дорогостоящими компонентами растворов меднения. Поэтому их целесообразно регенерировать из отработанных растворов.

Для извлечения тартрат-иона в виде малорастворимой виннокислой меди $CuC_4H_4O_6$ в раствор в соответствии с данными химического анализа вводят эквивалентное количество сернокислой меди. Затем его подкисляют серной кислотой до получения pH=3,8—4,3. При этом в осадок выпадает виннокислая медь. Ее отстаивают, декантируют, промывают несколько раз холодной водой и высушивают при комнатной температуре. Полученную соль используют вместо сернокислой меди для приготовления или корректи-

29. Основные неполадки при эксплуатации виннокислых растворов химического меднения

Неполадки	Причина	Способ устранения
Покрытие не осаждается	Слишком низкое значение pH раствора меднения	Проверить и откорректировать значение pH раствора меднения
	Значительный недостаток восстановителя или меди в растворе меднения	Проверить и откорректировать содержание формалина или меди в растворе меднения
	Большой избыток стабилизатора в растворе меднения	Добавить формалин и гидроокись натрия в раствор меднения. Если процесс не инициирован, заменить 30—50% раствора свежим, без стабилизатора
	Непригодность растворов активации	Проверить пригодность растворов активации, откорректировать их, в случае необходимости заменить свежими
Медь осаждается на отдельных местах детали	Наличие внутренних напряжений в пластмассовой детали	Проверить и откорректировать режим литья деталей
	Непригодность растворов активации, нарушены режимы обработки в них или режимы промывок	Проверить и откорректировать составы растворов активации и режимы обработки в них, в случае надобности заменить соответствующие растворы
	Плотная загрузка деталей в растворе меднения	Устранить взаимное касание деталей или с элементами конструкции подвесок; при обработке насыпью улучшить их перемешивание
	Низкое значение pH раствора меднения	Проверить pH и откорректировать его 10%-м раствором гидроокиси натрия
	Избыток стабилизатора в растворе меднения	Добавить формалин и гидроокись натрия. Если неполадка не устраняется, заменить 30—50% раствора свежим, без стабилизатора

Продолжение табл. 29

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Образование газовых «мешков»	Изменить положение детали на подвеске
Осадок меди темный и шероховатый	Перетравлена поверхность пластмассы	Уменьшить продолжительность или температуру травления, проверить и откорректировать состав раствора
	Завышено значение pH раствора меднения	Проверить и откорректировать значение pH 10%-м раствором серной кислоты
	Недостаточная промывка после активирования	Улучшить промывку, заменить раствор улавливания после активирования обессоленной водой
Покрытие пятнистое	Недостаточная промывка после сенсибилизации	Улучшить качество промывки после сенсибилизации
Раствор меднения мутнеет, в нерабочей ванне выделяется водород	Начинается самопроизвольное разложение раствора меднения	Прекратить работу, перемешать раствор сжатым воздухом, отфильтровать его в запасную емкость и добавить стабилизатор
	Превышена плотность загрузки	Уменьшить плотность загрузки до рекомендуемой
	Раствор загрязнен механическими примесями	Профильтровать раствор
	Избыток щелочи в растворе меднения	Подкислить раствор до рецептурного значения pH
	Занос активатора в раствор меднения	Улучшить промывку после активирования
	Наличие меди на стенках ванны и в коммуникациях	Профильтровать раствор меднения в запасную емкость, очистить рабочую ванну и коммуникации от меди раствором азотной кислоты (1 : 1)
Недостаточная прочность сцепления, вздутие или отслаивание покрытия	Детали изготовлены с большими внутренними напряжениями	Проверить и откорректировать режимы переработки сырья в детали

Продолжение табл. 29

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Перетравлена поверхность пластика	Уменьшить продолжительность или температуру травления
	Низкая концентрация компонентов в растворе травления	Откорректировать состав раствора травления
	Низкая температура раствора травления	Нагреть раствор травления до рецептурной температуры
	Наличие жиров на поверхности детали	Произвести обезжиривание или обработку в отработанном растворе травления
	Некачественная активация поверхности	Проверить составы растворов и режимы активации
Покрытие образуется слишком медленно	Занижена концентрация раствора сенсибилизации или активирования	Проверить и откорректировать составы растворов сенсибилизации или активирования
	Занижена температура растворов активирования, сенсибилизации или меднения	Проверить температуру растворов и в случае необходимости подогреть их до 20 °С
	Низкая концентрация меди или формалина в растворе меднения	Проверить и откорректировать состав раствора меднения
	Низкое значение pH раствора меднения	Проверить и довести значение pH до требуемой величины
	Завышена концентрация стабилизатора в растворе меднения	Временно не вводить стабилизатор при корректировании раствора меднения

рования растворов меднения, соответственно уменьшая количество добавляемой сегнетовой соли. Ее потери в процессе регенерации не превышают 2 г/л.

Трилон Б осаждают в виде малорастворимой этилендиаминтетрауксусной кислоты при подкислении отработанного раствора серной кислотой до получения pH=0,5—2,5. Перед этим из раствора удаляют медь путем разложения раствора двухлористым палладием. Этот процесс

наиболее интенсивно протекает при pH>13 и нагревании до 60 °С.

Химическое серебрение

Основы процесса. Получение серебряного покрытия химическим способом основано на открытой Либихом в 1835 г. реакции восстановления Ag^+ альдегидом. Осуществляют его главным образом из растворов, содержащих комплексную соль серебра (чаще всего аммиачную $Ag(NH_3)_2NO_3$) и восстановитель. В качестве последнего служит чаще всего глюкоза в виде чистого вещества или инвертного сахара, сегнетова соль, пирогаллол, реже — формалин, гидразин, глиоксаль, лимонная кислота, некоторые другие восстановители и их смеси. Важным компонентом традиционных (аммиачных) растворов является щелочь.

Химическое осаждение серебра, как и других металлов, начинается на активной поверхности катализатора, которым являются частицы серебра, мгновенно образующиеся на погруженной в раствор серебрения сенсибилизированной поверхности вследствие реакции

$$Sn^{2+} + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag + Sn^{4+}. \qquad (21)$$

По истечении некоторого времени и на несенсибилизированной поверхности, а также в объеме раствора появляются активные центры кристаллизации, на которых также выделяется серебро (рис. 23). Причем, если величина сенсибилизированной поверхности остается постоянной, поверхность центров кристаллизации со временем резко возрастает за счет увеличения их количества. Соответственно растет и масса восстановленного на них металла в виде порошка (рис. 24). Осаждение же серебра на обрабатываемой поверхности будет лимитироваться скоростью диффузии компонентов серебрения и соотношением площадей данной поверхности и центров кристаллизации. При быстром восстановлении серебра, когда скорость возникновения активных центров велика, масса осаждающегося серебра на обрабатываемой поверхности может быть не только в несколько раз меньше, чем в объеме раствора, но и отсутствовать вообще вследствие выделения всего серебра в виде тонкодисперсного порошка. Чем медленнее протекает реакция восстановления, тем больше металла осаждается в виде покрытия.

Влияние компонентов и параметров на процесс серебрения. Основной характеристикой процесса серебрения является коэффициент использования серебра. Он определяется как отношение массы металла, осевшего в виде покрытия на сенсибилизированной поверхности, к общей массе восстановленного серебра. Наиболее значительное влияние на коэффициент использования серебра оказывают

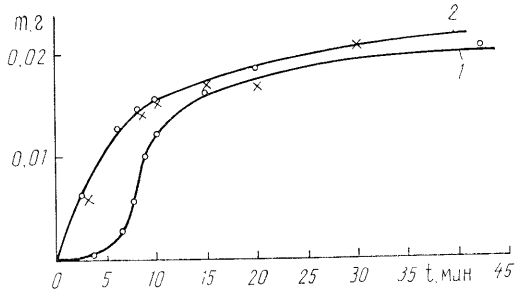


Рис. 23. Зависимость массы покрытия (m) на несенсибилизированной (**1**) и сенсибилизированной (**2**) поверхностях стекла от продолжительности серебрения (t) в аммиачном растворе

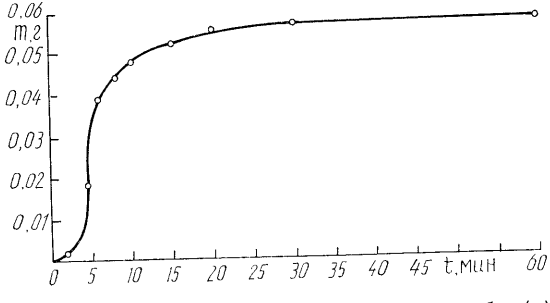


Рис. 24. Зависимость массы порошкообразного серебра (m) от продолжительности серебрения (t) в аммиачном растворе

способ нанесения покрытия, стабильность раствора, плотность его загрузки деталями. Ориентировочно в аммиачных растворах при небольшой плотности загрузки и серебрении погружением он составляет 10—15 %, поливом — 30—50, пневмораспылением — 80—95 % и более. Коэффициент использования серебра существенно снижается при высокой (например, 50—60 г/л) концентрации азотнокислого серебра и возрастает при повышении концентрации аммиака и щелочи и снижении температуры до 5—10 °С. Его увеличение от 50 до 75 % (с одновремен-

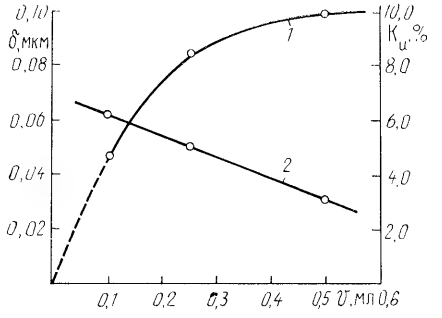


Рис. 25. Зависимость толщины покрытия δ (**1**) и коэффициента использования серебра $K_и$ (**2**) от объема раствора серебрения (V)

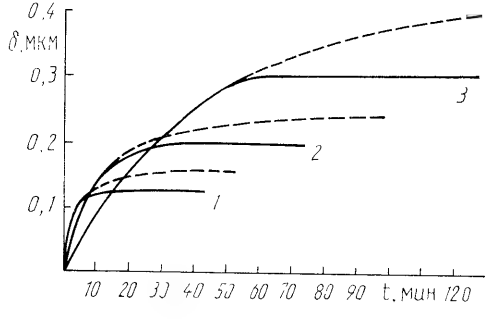


Рис. 26. Влияние концентрации аммиака на толщину серебряного покрытия δ (вычисленные значения показаны пунктиром). Концентрация аммиака, моль/л:
1—4; **2**—6; **3**—10

ным улучшением качества покрытия) происходит и при введении в раствор серебрения 5 %-го спиртового раствора йода (0,048—0,084 мл/л) и некоторых других соединений (например, сернистого натрия, цианида). Зависимость толщины покрытия и коэффициента использования серебра от объема раствора, подаваемого на стекло при серебрении

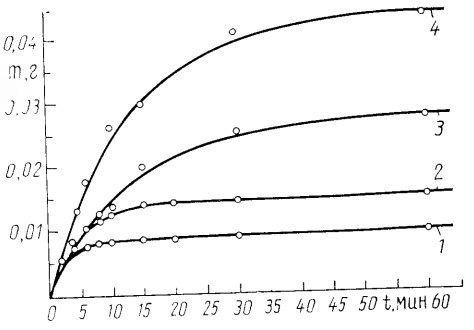


Рис. 27. Влияние концентрации щелочи на массу покрытия (*m*). Концентрация КОН, моль/л:
1—0,025; **2**—0,05; **3**—0,10; **4**—0,20

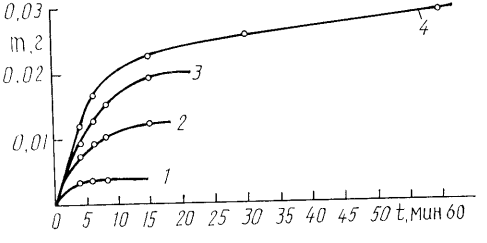


Рис. 28. Влияние концентрации азотнокислого серебра на массу покрытия (*m*). Концентрация $AgNO_3$, моль/л:
1—0,01; **2**—0,03; **3**—0,05; **4**—0,10

поливом, показана на рис. 25, а влияние концентрации реагирующих компонентов на процесс серебрения стекла — на рис. 26—28.

С ростом концентрации аммиака увеличиваются максимальная толщина покрытия (рис. 26) и продолжительность работы раствора серебрения, но уменьшается средняя (и особенно начальная) скорость серебрения (табл. 30). При значительном избытке аммиака ухудшается качество покрытия.

30. Зависимость продолжительности работы раствора и скорости серебрения от концентрации аммиака

Концентрация аммиака, моль/л	Максимальная толщина покрытия, мкм	Продолжительность работы раствора, мин	Средняя скорость серебрения, мкм/мин
4,0	0,121	5	0,0242
6,0	0,203	20	0,0101
10,0	0,300	50	0,0060

Увеличение содержания щелочи способствует ускорению реакции восстановления серебра, росту массы (рис. 27) и, соответственно, толщины покрытия. При отсутствии щелочи или незначительной ее концентрации осаждение покрытия происходит медленно, а при большом содержании (>0,2 моль/л) ухудшается его качество. Наиболее подходящей концентрацией щелочи считают 0,10—0,13 моль/л.

С ростом концентрации азотнокислого серебра средняя скорость серебрения в начале процесса остается постоянной, затем довольно резко увеличивается и при превышении 5 г/л меняется незначительно (рис. 28). Поэтому концентрацию азотнокислого серебра, равную 5 г/л, считают оптимальной.

При возрастании концентрации восстановителя и достижении ею величины, превышающей определенный предел (1,3 г/л инвертного сахара), увеличивается скорость реакции восстановления серебра. Но при этом снижаются масса и толщина получаемого покрытия. Оптимальная концентрация восстановителя определяется в основном содержанием серебра и щелочи в растворе. Количество молей $AgNO_3$, которое может восстановить один моль глюкозы при заданной щелочности раствора, приведено в табл. 31.

31. Влияние щелочности раствора на количество азотнокислого серебра, восстанавливаемого глюкозой

Концентрация КОН, моль/л	Количество молей $AgNO_3$, восстанавливаемых одним молем глюкозы	
	из нивертного сахара	чистой
0,025	4,1	4,6
0,050	6,6	6,3
0,100	9,6	10,0
0,200	16,1	15,1

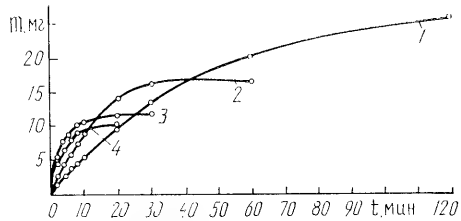


Рис. 29. Зависимость массы покрытия (m) от продолжительности серебрения (t) при температуре, °С:
1—5; **2**—10; **3**—15; **4**—20

Однако используемые на практике эмпирические рецептуры растворов серебрения далеки от оптимальных.

При применении сегнетовой соли, которая является менее активным восстановителем, чем глюкоза, серебро в объеме раствора образуется медленнее, но закономерности его восстановления принципиально не меняются.

Повышение температуры раствора серебрения приводит к значительному ускорению данного процесса и снижению максимальной массы покрытия (рис. 29). Одновременно сокращаются продолжительность работы раствора и период индукции (табл. 32).

32. Зависимость продолжительности работы раствора серебрения и периода индукции от температуры осаждения

Параметры	Величина параметра (мин) при температуре, °С			
	5	10	15	20
Продолжительность работы раствора серебрения	120	60	30	15
Период индукции	20	6	3	3

На процесс серебрения весьма сильное влияние оказывают различные примеси (табл. 33), имеющиеся в применяемых реактивах или случайно внесенные в растворы, поэтому для приготовления последних используют чистые реактивы и обессоленную (чаще всего способом дистилляции) воду.

33. Влияние примесей на процесс химического серебрения

Примесь	Степень влияния
NaCl, KCl	До 0,05 г/л Cl^- не снижает качества серебряного слоя, покрытие становится более плотным. При изготовлении прозрачных зеркал присутствие хлор-ионов нежелательно
K_2CO_3	До 0,83 г/л не оказывает сколько-нибудь значительного влияния
Na_2SiO_3	При концентрации 0,083—0,21 г/л сильно замедляется реакция восстановления серебра
$Ca(OH)_2$	С увеличением концентрации до 0,056 г/л замедляется реакция восстановления серебра
$Pb(NO_3)_2$	С ростом концентрации от 0,001 до 0,032 г/л уменьшается толщина покрытия почти на порядок, более чем в 3 раза снижается коэффициент отражения
$Bi(NO_3)_3$	С возрастанием концентрации от 0,001 до 0,032 г/л уменьшается толщина покрытия почти на порядок, в 4 раза снижается коэффициент отражения
$Na_2S_2O_3$	Присутствие даже менее 0,0007 г/л приводит к заметному снижению коэффициента отражения прозрачных зеркал
Na_2S	То же, способствует увеличению коэффициента полезного использования серебра до 90—92%
Желатин	Наличие до 0,1% вызывает замедление процесса
$Fe(OH)_2$	Способствует образованию бурых пятен и точек на поверхности покрытия
Соли Fe^{2+}	Вызывают весьма быстрое восстановление серебра с образованием бурого гидрозоля
Масла, органические коллоидные частицы	Приводят к возникновению дефектов в виде темных точек и пятен на поверхности покрытия
CN^-	Способствует повышению коэффициента полезного использования серебра. Применяют до концентрации 2 г/л

Для повышения стабильности растворов серебрения в их состав вводят различные стабилизаторы. Добавки тиосоединений ($S_2O_3^{2-}$, цистина, S^{2-}, диэтилдитиокарбамата натрия и др.) позволяют увеличить продолжительность работы растворов в десятки раз, а количество осаждаемого металла на обрабатываемой поверхности — до 10 раз. Наилучшие результаты дает использование в качестве добавки цистина в концентрации 1—10 мг/л.

Разработаны также стабильные растворы серебрения, которые могут неограниченно долго храниться до и после многократной эксплуатации. Однако практического применения они еще не получили.

Составы растворов. Для химического серебрения чаще других используют растворы, приведенные в табл. 34. Наибольшее промышленное распространение из них получил раствор № 1. Восстановителем в нем может быть и глюкоза с концентрацией 5 г/л (при соотношении А к Б, равном 1:1). Раствор применяют при нанесении на диэлектрики электропроводного подслоя различного назначения, а также самостоятельного покрытия в производстве зеркал и оптических приборов. Он обеспечивает получение покрытия в процессе однократной обработки поливом или погружением толщиной 0,08—0,15 мкм. Для создания большей его толщины (до 0,4—0,5 мкм) операцию серебрения повторяют до 3 раз и более. Введение в раствор 10 г/л сахарина позволяет получить при однократной обработке покрытие толщиной до 0,25 мкм. Остальные растворы применяют главным образом в гальванопластике при нанесении электропроводного подслоя на модели из различных материалов (преимущественно из пластмасс) способами погружения (растворы № 2—4, табл. 34) и пневмораспыления (раствор № 5). Причем раствор № 2 используют также и для серебрения графитовых порошков, № 3 — пластмасс, омыляемых в щелочных растворах, а № 4 — моделей из воска и его композиций. Продолжительность работы раствора № 2—20—30 мин, толщина получаемого покрытия — 0,2—0,3 мкм. Для серебрения деталей из парафина используют серебрильный раствор состава, мл:

серебро азотнокислое $AgNO_3$ (10 %-й раствор) . 140
аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$ (25 %-й) 100
натрия гидроокись (3,5 %-й раствор) 150,

в который добавляют 7—8 % (по объему) раствора восстановителя, содержащего 100 г/л глюкозы.

Некоторые из стабилизированных растворов химического серебрения приведены в табл. 35.

В растворе № 1, разработанном Институтом химии и химической технологии АН Литовской ССР, при 25 °С и плотности загрузки 4 дм²/л в течение 2,5 ч осаждается покрытие толщиной около 2 мкм. При увеличении температуры раствора до 40—50 °С можно за 40—50 мин получить покрытие хорошего качества толщиной 3—4 мкм.

34. Составы (г/л) растворов и режимы химического серебрения

Компоненты и параметры	Номер раствора											
	1		2		3		4		5			
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Серебро азотнокислое $AgNO_3$	4,0—5,5	—	8—12	—	~4	—	~40	—	6,8—7,2	—		
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й), мл/л	12—17	—	До растворения осадка	—	—	—	—	—	14,6—15,5	—		
Натрия гидроокись NaOH	4,0—5,5	—	6—8	—	—	—	—	—	3,8—4,2	—		
Формалин H_2CO (37%-й), мл/л	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9—1,0		
Сахар инвертный	—	~100	—	—	—	—	—	—	—	—		
Глюкоза $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,3—2,5		
Иод (5%-й спиртовой раствор), мл/л	—	2—3	—	—	—	—	—	—	—	—		
Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	—	—	—	10—12	—	—	—	—	—	—		
Пирогаллол $C_6H_3(OH)_3$	—	—	—	—	—	2,5—3,5	—	7	—	—		
Кислота лимонная $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	3,5—4,5	—	4	—	—		
Соотношение объемов в растворе серебрения	1	1	1	1	1	1	1	5	1	1		

* При получении покрытий способом погружения.
** При получении зеркальных покрытий на стекле способом полива.

35. Составы (г/л) стабилизированных растворов химического серебрения

Компоненты	Номер раствора		
	1	2	3
Серебро азотнокислое $AgNO_3$	3,5	2	6,8
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$, мл/л	12	12	97
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$	—	—	100
Натрия гидроокись NaOH	4	До pH=12,8	До pH=10,6
Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	1,5	1,5	—
Цистин	0,002	—	—
Этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$	—	0,1	—
Натрия диэтилдитиокарбамат $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$	—	0,001	—
Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	—	0,1	—
Кобальт сернокислый $CoSO_4$	—	—	15,5

В растворе № 2 скорость серебрения составляет около 0,5 мкм/ч при продолжительности работы 2—3 ч. Получаемое при этом покрытие содержит до 1 % меди и имеет удельное объемное сопротивление 3—3,5 мкОм · см. В полной мере стабильным является раствор № 3. При комнатной температуре скорость осаждения в нем составляет 1,5—2 мкм/ч. Она увеличивается при повышении температуры.

Эксплуатация растворов. Серебряные покрытия наносят способами погружения, полива и пневмораспыления. Первый из них применяют при серебрении деталей небольших размеров, второй — при нанесении покрытий на большие плоские поверхности, преимущественно из стекла, и третий — при обработке больших как плоских, так и рельефных поверхностей из самых разнообразных материалов (например, стекла — в производстве зеркал, лаковых дисков — при изготовлении грампластинок, моделей из кожи, поливинилхлорида — в производстве пресс форм, используемых при выпуске обуви из пластизоля). Наиболее экономичным и производительным является способ получения покрытия пневмораспылением. Он позволяет получать беспористое однородное покрытие с высоким коэффи-

циентом отражения. При этом не образуется шлам, скорость серебрения в 10—20 раз выше, чем при использовании способа полива, толщина покрытия легко регулируется изменением продолжительности обработки.

Растворы серебрения, как правило, обладают весьма незначительной стабильностью (от секунд до нескольких минут). Поэтому готовят и хранят их в виде двух, иногда — трех отдельных растворов, один из которых (его часто называют серебрильным, или раствором А) содержит соль серебра (чаще всего комплексную аммиачную), второй — восстановитель (раствор Б). Смешивают эти растворы в установленных соотношениях непосредственно перед использованием.

Перед серебрением поверхности деталей должны быть обезжирены и сенсибилизированы. Детали из парафина обрабатывают в растворе щелочи, затем в плавиковой кислоте и сенсибилизируют в 10 %-м растворе хлористого олова.

Для серебрения погружением мокрые детали помещают в эмалированную, стеклянную или пластмассовую ванну, колокол или барабан, последовательно заливают растворы А и Б, равномерно их перемешивают. Процесс серебрения производят в минимальном объеме раствора при покачивании подвески с деталями или ванны и вращении колокола (барабана) до заметного образования шлама (в растворе № 1—8—15 мин). Затем детали выгружают, промывают в обессоленной воде, а образовавшийся шлам осторожно удаляют ватным тампоном, замшей или беличьей кистью.

При поливе на подготовленную поверхность наносят равномерный слой раствора серебрения, который удерживается на ней за счет сил поверхностного натяжения.

При пневмораспылении растворы А и Б смешиваются вблизи от покрываемой поверхности в виде аэрозолей. При этом качество покрытия определяется главным образом скоростью реакции восстановления серебра, которая в свою очередь зависит от соотношения смешиваемых растворов, содержания в них аммиака и щелочи, температуры, вида восстановителя и его концентрации. Сахар и сегнетова соль в этом случае обычно не обеспечивают требуемую скорость реакции. Поэтому в восстановительный раствор вводят формалин и гидразин, а также соли свинца или меди. Скорость нанесения покрытия должна быть такой, чтобы обработка 1 м^2 поверхности продолжалась 1—1,5 мин, а расход растворов составлял не более 10—13 л/ч. Покрытия чаще всего наносят с помощью двухсоплевых пистолетов, снабженных клапанами для точного регулирования расхода как серебрильного, так и восстановительного растворов, при давлении воздуха 0,25—0,5 МПа.

Для приготовления комплексной соли серебра (растворы № 1А, 2А и 5А, табл. 34) азотнокислое серебро растворяют в 0,5 л воды и при перемешивании постепенно добавляют к нему аммиак до растворения образовавшегося осадка, а затем — 100—200 мл раствора, содержащего гидроокись натрия. Если при этом появляется бурый осадок закиси серебра, его растворяют, добавляя небольшое количество аммиака. Раствор доводят водой до объема 1 л, тщательно перемешивают и при наличии взвешенных частиц фильтруют через вату.

Восстановитель, содержащий инвертный сахар, приготавливают следующим образом. В 700—800 мл горячей воды растворяют сахар-рафинад, добавляют 10 мл 10 %-го раствора серной кислоты и кипятят в течение 10—20 мин (до появления соломенно-желтой окраски). При этом под влиянием кислоты сахароза подвергается инверсии — гидролизу с образованием равного количества D-глюкозы и D-фруктозы:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}. \qquad (22)$$

В полученный раствор смеси моносахаридов, активная роль в котором принадлежит только глюкозе, доливают воду до объема 1 л, добавляют в него 2—3 мл 5 %-го спиртового раствора йода и снова кипятят до полного обесцвечивания. Концентрированный раствор инвертного сахара может сохраняться длительное время.

Остальные составы приготавливают, растворяя компоненты в небольшом объеме воды. Затем доливают воду до объема 1 л.

С аммиачными растворами серебра нужно обращаться исключительно осторожно, так как при их высыхании могут образовываться (особенно на стенках сосудов) взрывчатые вещества — азиды и нитриды серебра. Предполагают, что они образуются при концентрации серебра более 0,35—0,40 моль/л преимущественно в растворах, содержащих гидроокись калия. Хранят серебрильные растворы в затемненном прохладном месте в стеклянной окрашенной посуде с притертой пробкой не более суток. Остатки неиспользованного раствора сливают в специальный отстойник, в котором имеется соляная или серная кислота в количестве, достаточном для разрушения аммиачного комплекса серебра. Посуду, в которой приготавливался аммиачный раствор серебра, и ванну, где наносилось покрытие, сразу же тщательно моют. Осевшее на конструкциях ванны и подвеске серебро, а также дефектные покрытия на деталях удаляют разбавленной азотной кислотой или в растворе, содержащем смесь серной и азотной кислот в соотношении 19:1, при температуре 40—60 °С.

36. Основные неполадки, возможные при эксплуатации аммиачных растворов химического серебрения

Неполадки	Причина	Способ устранения
Серебро не осаждается	Недостаточная концентрация азотнокислого серебра в растворе серебрения	Проверить соотношение объемов серебрильного и восстановительного растворов и правильность приготовления серебрильного раствора
	Непригодность восстановительного раствора	Проверить и в случае необходимости приготовить свежий восстановительный раствор
	Недостаточная инверсия сахара	Обеспечить заданный режим приготовления восстановителя
Покрытие несплошное пятнистое	Недостаточное обезжиривание	Улучшить качество обезжиривания
	Неравномерная сенсибилизация поверхности	Проверить качество раствора, режимы сенсибилизации и промывки после нее
	Наличие масла в сжатом воздухе	Проверить качество воздуха и очистить водомаслоотделитель
	Высыхание поверхности перед серебрением	Не допускать высыхания поверхности перед серебрением
Замедленный процесс осаждения покрытия	Большой избыток аммиака	Откорректировать состав раствора серебрения путем добавления азотнокислого серебра или отрегулировать степень разбавления его составляющими растворами
	Частичное окисление восстановителя	Приготовить свежий раствор восстановителя
	Слишком низкая температура раствора серебрения	Повысить температуру раствора серебрения или составляющих его растворов
Покрытие с коричневыми или иными пятнами	Недостаток аммиака в растворе серебрения	Увеличить содержание аммиака в серебрильном растворе
	Высокая температура раствора серебрения	Охладить серебрильный и восстановительный растворы перед составлением раствора серебрения
	Остатки сенсибилизатора на обрабатываемых поверхностях	Улучшить качество промывки после сенсибилизации
	Высокое содержание солей в промывной воде	Производить промывку после сенсибилизации и серебрения в обессоленной воде
Покрытие грубое, белого цвета	Недостаток аммиака, наличие осадка в серебрильном растворе	Увеличить содержание аммиака до растворения осадка
	Высокая концентрация серебра в растворе серебрения	Разбавить водой раствор серебрения, проверить соотношение объемов серебрильного и восстановительного растворов и правильность приготовления серебрильного раствора
	Недостаточная промывка после сенсибилизации	Улучшить качество промывки после сенсибилизации
Покрытие грубое, серого цвета	Высокая концентрация формальдегида	Скорректировать соотношение серебрильного и восстановительного растворов
	Недостаточная промывка после сенсибилизации	Улучшить качество промывки после сенсибилизации
	Осаждение шлама на покрытии	Своевременно удалить раствор серебрения или выгрузить из него изделия
Покрытие с молочно-белыми следами	Недостаточная промывка после сенсибилизации	Улучшить качество промывки после сенсибилизации
Покрытие с желтоватым оттенком	Избыток гидроокиси натрия в растворе серебрения	Снизить содержание гидроокиси натрия в растворе серебрения
	Низкая концентрация серебра в растворе серебрения	Повысить концентрацию серебра в растворе серебрения, отрегулировав степень его разбавления

Продолжение табл. 36

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Избыток восстановителя	Скорректировать соотношение серебрильного и восстановительного составов в растворе серебрения
Покрытие с темным оттенком	Недостаток восстановителя	То же
Недостаточная прочность сцепления покрытия с основой	Избыток восстановителя в растворе серебрения	Уменьшить количество восстановителя в растворе серебрения
	Завышена температура раствора серебрения	Охладить серебрильный и восстановительный растворы
	Некачественное обезжиривание поверхности	Улучшить качество обезжиривания поверхности
	Завышенное содержание гидроокиси натрия в растворе серебрения	Проверить содержание гидроокиси натрия в серебрильном растворе
Наличие непокрытых мест	Взаимное касание деталей или со стенками ванны	Улучшить качество монтажа, произвести перемешивание деталей при нанесении покрытия насыпью
	Недостаточное обезжиривание поверхности	Улучшить качество обезжиривания поверхности
	Некачественная сенсибилизация поверхности	Проверить качество раствора сенсибилизации и режим промывки после нее

Регенерацию благородного металла из серебросодержащих растворов производят так, как описано на с. 56.

При эксплуатации растворов химического серебрения могут возникнуть различные неполадки (табл. 36).

Неметаллический электропроводный подслой

Нанесение сульфидов. Для получения электропроводного подслоя без использования драгоценных металлов в промышленности нашли применение способы нанесения

37. Составы (г/л) растворов и режимы сорбции

Компоненты и параметры	Номер раствора	
	1	2
Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10—100	100
Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	4—50	50
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$ (25%-й)	100—150	—
Кислота соляная HCl, мл/л	—	150—400
Медь металлическая	—	50
Кислотность, pH	8,5—9,5	—
Продолжительность, мин	0,3—2,0	1—2
Температура, °С	18—25	18—25
Обрабатываемый диэлектрик	Пластик АБС, полистирол, полипропилен и др.	Полиамид

сульфидов металлов (меди, свинца, кадмия) и электропроводных эмалей. Для первых из них процесс состоит в последовательной сорбции поверхностью полимера неорганических веществ и преобразовании их в малорастворимые соединения — сульфиды, обладающие свойствами полупроводников, для вторых — в формировании на поверхности диэлектрика покрытия из пленкообразующего вещества, в котором диспергирован электропроводный наполнитель (порошок никеля, серебра, золота, графита, сажи).

Из сульфидов, способных осаждаться на поверхности диэлектриков, наилучшими при нанесении электрохимических покрытий являются сульфиды меди. Их получают при проведении следующих операций технологического процесса:

а) сорбция в растворах, приведенных в табл. 37;

б) гидролиз в проточной горячей (60—65 °С) воде при pH=7 в течение 0,3—1,0 мин;

в) сульфидирование продолжительностью 0,3—1,5 мин при 18—25 °С в растворе, содержащем 10—100 г/л сернистого натрия, или в растворе полисульфидов натрия (0,4—1 г/л едкого натра и 0,5—1,5 г/л серы);

г) промывка в проточной воде в течение 0,3—0,5 мин.

Затем производят «затяжку» в электролите матового никелирования (см. табл. 44) при плотности тока 1,0—1,5 А/дм^2. После этого на полученный сплошной слой никеля толщиной 3—6 мкм наносят слой блестящего никеля или другие покрытия требуемой толщины. Продолжительность

«затяжки» составляет несколько минут и зависит от плотности тока, размеров и конфигурации деталей, расположения и количества токоподводов.

Качество гальванических покрытий обеспечивает подслой сульфидов, имеющий поверхностное электрическое сопротивление $\rho_s \approx 10^3 - 10^4$ Ом. Оно достигается двукратной ($\rho_s \approx 5 \cdot 10^1$ Ом) или трехкратной ($\rho_s \approx 0{,}8 \cdot 10^3$ Ом) обработкой.

Толщина сульфидного подслоя обычно не превышает 1 мкм. Его качество можно контролировать и по наличию на поверхности диэлектрика сплошной темно-серой пленки.

Прочность сцепления всего покрытия лимитируется прочностью сцепления сульфида меди с диэлектриком. У пластика АБС, полистирола и полипропилена она соответствует примерно той, которую получают по традиционной схеме подготовки поверхности и нанесения металлического подслоя, а у других пластиков составляет (кН/м):

полиэтилен 20308-005	0,95
полиамид 610Л	0,50
полиамид 610-1-108	0,94
ДСВ-2Р-2М	0,75

Прочность сцепления гальванического покрытия можно увеличить, если перед сорбцией обрабатывать диэлектрик в эмульсии скипидара и препарата ОС-20 (см. табл. 11) или ксилола и вспомогательного вещества ОП-7, а затем осуществлять травление в растворе № 1 (см. табл. 13), преимущественно при комнатной температуре.

Для приготовления раствора № 1 (см. табл. 37) в рабочей ванне, содержащей 1/3 объема горячей (60—70 °С) питьевой воды, разводят сернокислую медь и порциями, при интенсивном перемешивании, добавляют аммиак до полного растворения образовавшегося осадка. Затем в отдельной емкости точно так же готовят аммиачный раствор сернокислого цинка и вливают его в раствор сернокислой меди. Для снижения поверхностного натяжения в полученную смесь иногда добавляют лаурилсульфат натрия (0,8—1 г/л), доливают ее водой до требуемого объема и корректируют значение pH с помощью серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1. На дне ванны допустимо наличие небольшого количества осадка гидроокисей.

Состав № 2 (см. табл. 37) и сульфидирования приготавливают путем растворения компонентов в питьевой воде в последовательности, указанной в рецептуре. Раствор полисульфидов готовят добавлением к воде 2—5 мл/л концентрата, полученного кипячением раствора, содержащего 200 г/л едкого натра и 250 г/л серы.

В процессе нанесения электропроводного подслоя в

растворе сорбции № 1 контролируют значение pH и корректируют его с помощью аммиака или серной кислоты (1:1). Аналитический контроль основных компонентов растворов сорбции и сульфидирования обычно не производят. Их корректируют, добавляя свежий раствор 1—2 раза в месяц. Растворы сорбции заменяют почти через 6 месяцев, сульфидирования — спустя месяц.

Достоинство способа получения неметаллического электропроводного покрытия нанесением сульфидов меди состоит в небольшой продолжительности процесса, простоте его осуществления, сравнительно высокой стабильности применяемых растворов, небольшой стоимости и доступности химикатов.

Недостатком является необходимость многократного (иногда до 5—6 раз) повторения цикла нанесения электропроводного покрытия, невозможность обработки деталей насыпью и отсутствие селективности воздействия на материал, изолирующий подвеску.

Нанесение электропроводных эмалей. В качестве электропроводных лакокрасочных материалов для стекла, пластмасс и других диэлектриков наибольшее применение получила эмаль АС-588. Она представляет собой суспензию карбонильного никеля в растворе смолы АС и БМК-5 в смеси органических растворителей. Эмаль поставляется в виде двух полуфабрикатов: суспензии карбонильного никеля в растворе смолы АС и 25 %-го раствора смолы БМК-5. Их смешивают непосредственно перед применением эмали. На 100 массовых частей суспензии карбонильного никеля добавляют 21 массовую часть раствора смолы БМК-5. Эмаль сохраняет стабильность в течение 24 ч. Наносят ее краскораспылителем или кистью. При пневмораспылении эмаль разбавляют растворителями № 646 или 648 до вязкости 16—18 с по вискозиметру ВЗ-4. После сушки на открытом воздухе в течение 1 ч она образует матовую однородную пленку черного цвета. Толщина ее должна составлять 15—30 мкм.

Кроме АС-588 промышленность выпускает также электропроводные эмали марок ХС-928, ХС-5141, АК-562 и др.

Величина удельного объемного электросопротивления применяемых эмалевых покрытий находится в пределах от тысячных до нескольких десятых ом на сантиметр (Ом · см) (табл. 38). Прочность сцепления их с полиспиролом составляет 0,5 кН/м.

Для нанесения гальванических покрытий детали с высохшим эмалевым подслоем монтируют на подвески и без всякой предварительной обработки на них наносят подслой матовой меди, чаще всего из кислого электролита (см. табл. 40). Плотность тока при этом должна быть

38. **Удельное объемное сопротивление электропроводных эмалей**

Эмаль	Удельное сопротивление, Ом·см	Толщина покрытия, мкм
АС-588	0,001—0,01	300±20
ХС-928	0,01—0,2	50—80
ХС-5141	0,01—0,1	100—120
АК-562	0,1—0,7	—

~1 А/дм². Продолжительность нанесения сплошного покрытия на детали средних размеров — 1,0 — 1,5 ч.

Гальванические покрытия, формируемые на лакокрасочном подслое, имеют шагреневую фактуру. Получение гладких зеркально-блестящих покрытий затруднено.

Электропроводные эмали в качестве подслоя гальванических покрытий используют в основном в процессах отделки деталей бытового назначения и художественных изделий под цвет старой меди и бронзы, черненого серебра.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Специфика нанесения

При нанесении гальванических покрытий на пластмассы и другие диэлектрики учитывают специфику способа получения покрытий и особенности материала основы. Так, при химико-гальваническом нанесении покрытий отличительной чертой способа является наличие тонкого электропроводного подслоя, который повреждается при небольших механических воздействиях и растворяется в агрессивных электролитах, имеет ограниченную электропроводность (особенно подслой сульфидов), предъявляет повышенные требования к контактным элементам подвесочных приспособлений, весьма чувствителен к биполярному эффекту. Особенность же диэлектриков обусловлена их природой и структурой. Например, пластмассы (наиболее часто и в большом количестве используемые диэлектрики) имеют меньшую по сравнению с электролитами плотность, больший, чем у наносимых покрытий, коэффициент линейного теплового расширения, легко деформируются (особенно термопластичные пластмассы) при повышенной температуре электролитов. Керамика, гипс, дерево и другие материалы слишком пористы, некоторые из диэлектриков весьма чувствительны к обработке в агрессивных кислых или щелочных растворах и т. п.

С деталями, имеющими электропроводный подслой, нужно обращаться очень осторожно, особенно при перемонтаже их на подвески для нанесения покрытий путем катодного восстановления. Во избежание перегрева электропроводного подслоя увеличивают площадь и количество контактных элементов подвески, осаждение электрохимического покрытия начинают при малой плотности тока (чаще всего при 0,2 — 1,0 А/дм²). В качестве первого гальванического подслоя в большинстве случаев служит матовая медь, которая одновременно является буфером между диэлектриком и блестящим никелевым покрытием при резком изменении температуры. Она способствует также повышению прочности сцепления между электропроводным подслоем и последующим слоем покрытия. Хотя медь и имеет значительно меньший коэффициент линейного теплового расширения ($1{,}7 \cdot 10^{-5}$/°С), чем, например, пластмасса (АБС — $8 \cdot 10^{-5}$, полипропилен — $6{,}3 \cdot 10^{-5}$/°С), ее нагрев и расширение происходят быстрее. Это приводит к тому, что в каждом отдельном случае величины расширения или сжатия обоих материалов становятся почти равными. В качестве буферного подслоя используют и эластичные осадки матового или полублестящего никеля (коэффициент их линейного теплового расширения — $1{,}3 \cdot 10^{-5}$/°С). Толщина буферного подслоя обычно не превышает 50 — 75 % общей толщины покрытия.

При осуществлении технологических процессов нанесения гальванических покрытий стараются не применять растворы с повышенной температурой (выше 60 °С), сильно кислые или щелочные электролиты и электролиты, дающие напряженные осадки или осадки, требующие механического глянцевания. Сушку деталей после нанесения покрытий обычно производят при температуре, не превышающей 60 °С.

Чтобы электропроводный подслой не растворялся вследствие биполярного эффекта, принимают такие меры, которые исключают взаимное экранирование деталей во время электролиза, обеспечивают довольно жесткое крепление их на подвесках и постоянный электрический контакт с ними.

Чаще всего цикл нанесения покрытия осуществляется с использованием одних и тех же подвесок. Однако при традиционном способе активации поверхности, а также получении электропроводного подслоя путем нанесения сульфидов меди осаждение металла происходит не только на поверхности обрабатываемых деталей, но и на подвесках. Чтобы предотвратить нерациональный расход материалов и электроэнергии, перед нанесением гальванических по-

крытий производят перемонтаж деталей на подвески, которые не подвергались активации или на них не наносился электропроводный подслой. Перемонтаж часто требуется и в связи с применением менее производительного способа обработки деталей в период нанесения гальванических покрытий по сравнению со стадией получения электропроводного подслоя, на которой во многих случаях возможна обработка насыпью в перфорированных корзинах, ведрах или барабанах, а также с большей плотностью монтажа или менее слабым креплением деталей и т. п.

Способ крепления и места контактирования выбирают в зависимости от формы и размеров деталей с таким расчетом, чтобы можно было быстро и надежно производить их монтаж и демонтаж. Натяжение пружинного контакта не должно вызывать деформацию детали (особенно тонкостенной) в процессе обработки в горячих растворах и электролитах, а место контактирования — ухудшать декоративный вид изделия. Для этих целей используют отверстия, прорези или выступающие части на нерабочей стороне детали, а иногда и литники, которые удаляют после нанесения покрытия. Во всех случаях площадь контактирования должна быть достаточно большой (0,1—0,3 А/мм^2), чтобы переходное сопротивление было как можно меньшим и обеспечивало беспрепятственное прохождение необходимой силы тока. Для расширения площади контактирования увеличивают количество пружинных контактов и (или) площадь соприкосновения с деталью каждого из них. Оптимальным считают наличие не менее двух контактов на каждую деталь и одного — в расчете на 1 дм^2 ее площади. При применении неметаллического электропроводного подслоя один контакт должен приходиться на 0,25—0,50 дм^2 площади покрытия. Кроме того, подвески должны быть достаточно тяжелыми, чтобы детали из пластмасс не всплывали в растворах с высокой плотностью (например, плотность раствора травления может достигать 1,8 г/см^3).

Материалом конструкции подвески могут служить сталь, медь или латунь с учетом допустимой силы тока на площадь поперечного сечения (2,5 А/мм^2 — для меди, 0,9 А/мм^2 — для латуни, 0,4 А/мм^2 — для стали). Пружинные контакты рекомендуется изготовлять из коррозионностойкой стали марки 12Х18Н9Т или титана (ВТ 1-00, ВТ 1-0). В некоторых случаях применяют также пружинные стали, медь, фосфористую бронзу.

При использовании селективных способов получения химического покрытия возникает вопрос о выборе материала для изоляции подвесок. Он должен быть устойчивым ко всем обрабатываемым растворам и электролитам, гладким, чтобы обеспечить минимальный унос растворов, не покрываться металлом при химическом нанесении электропроводного подслоя на детали. Больше всего этим требованиям отвечают пластизоль, фторопластовое покрытие и фторопласт. Наиболее часто для этих целей используют пластизолевое покрытие марки «Диплазоль 2А» на грунтовке АК-091, в отдельных случаях — полиэтилен, фарфор, стекло, полипропилен и др.

Схема нанесения защитно-декоративных гальванических покрытий на диэлектрики приведена на рис. 30, наиболее часто используемые системы покрытий — в табл. 5.

Основные причины неполадок, возникающих при получении гальванопокрытий на деталях из диэлектриков (независимо от вида покрытия), приведены в табл. 39.

Меднение

Составы электролитов и режимы электролиза (табл. 40). При нанесении многослойных гальванических защитно-декоративных покрытий на диэлектрики медь применяют главным образом в качестве первого подслоя. Кроме того, ее широко используют в качестве самостоятельного покрытия при декоративной отделке тонированием, оксидированием или химическим окрашиванием с последующей защитой лакированием (отделка под цвет золота, старой меди и др.), а также специального покрытия преимущественно в производстве печатных плат. Толстые (1 мм и более) медные осадки применяют в гальванопластике при получении копий с форм, изготовленных из неэлектропроводных материалов.

Для получения медных покрытий на поверхностях из диэлектриков чаще других используют сернокислые и пирофосфорнокислые электролиты. В некоторых случаях (например, при меднении углеродных волокон, лент из полиэтилена и лавсана) применяют этилендиаминовые электролиты. Первые из них состоят из сернокислой меди, являющейся источником ионов металла покрытия, и серной кислоты, которая препятствует прежде всего образованию ионов одновалентной меди, способствует повышению электропроводности раствора и образованию сравнительно мелкозернистых осадков. Для улучшения физико-механических свойств покрытий, придания им блеска и выравнивания поверхности в электролиты вводят различные органические добавки.

Пирофосфорнокислые электролиты, кроме сернокислой меди и добавок, содержат пирофосфорнокислые соли калия или натрия, служащие комплексообразователями, а этилендиаминовые — этилендиамин и сернокислые натрий и аммоний.

Матовые медные подслои чаще всего получают из сернокислого электролита № 1. Он является наиболее про-

39. Основные неполадки, общие для процессов получения гальванопокрытий на диэлектриках

Неполадки	Причина	Способ устранения
Нарушение электропроводного подслоя у контактов	Недостаточная толщина электропроводного подслоя	Увеличить толщину электропроводного подслоя
	Завышена начальная плотность тока	Снизить начальную плотность тока до рекомендуемой величины
	Недостаточная площадь контактирования	Увеличить площадь контактирования и (или) количество контактов
Растворение электропроводного подслоя	Применен слишком агрессивный электролит	Покрытие производить в менее агрессивном электролите, детали загружать под током
	Завышена продолжительность нахождения деталей в электролите без тока	Уменьшить продолжительность нахождения деталей в электролите без тока, загрузку производить под током
	Взаимное экранирование деталей или подвесок	Изменить расположение деталей на подвеске или подвесок в ванне
Растворение электропроводного подслоя при обработке деталей насыпью, усиленное выделение водорода на катоде	Потеря контактирования (даже на короткое время) частью катодных стержней и (или) соединениями в системе дополнительного анода	Улучшить надежность контактирования стержней с токоподводом. Проверить контакты в системе дополнительного анода
	Образование слоя электролита между поверхностями контактных соединений в цепи катодного или анодного токоподводов, погруженных в электролит	Проверить и устранить попадание электролита между контактных соединений в катодной или анодной цепи барабана
	Заземление электролита	Проверить и устранить заземление электролита
	Пассивирование контактных стержней	Произвести дополнительную активацию катодных стержней (особенно новых) перед загрузкой деталей

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Появление в электролите случайных электрических полей	Устранить контактирование электронагревателей и других токонесущих конструкций ванны с электролитом
Темные с фиолетовым оттенком пятна на покрытии	Перегрев покрытия в местах контакта	В первые 5—15 мин наносить покрытие при малой плотности тока
		Увеличить площадь контактирования детали с токоподводом
Вздутие или отслаивание покрытия от основы	Недостаточная прочность сцепления электропроводного подслоя с диэлектриком	Улучшить прочность сцепления электропроводного подслоя с диэлектриком (см. табл. 23, 29, 36 и с. 100)
	Перегрев покрытия в местах контакта	Увеличить площадь контактирования детали с токоподводом. В первые 5—15 мин наносить покрытие при малой плотности тока
Отслаивание покрытия от электропроводного подслоя	Пассивирование электропроводного (чаще всего никелевого) подслоя	Проверить и улучшить качество активации электропроводного подслоя
	Длительное нахождение деталей в электролите без тока	Уменьшить продолжительность нахождения деталей в электролите без тока, их загрузку в ванну производить под током
Появление продольных трещин во время электролиза	Наносимое покрытие имеет большие внутренние напряжения	Произвести очистку электролита от загрязняющих примесей, снизить внутренние напряжения в покрытии путем введения специальных добавок
	Наличие внутренних напряжений в детали	Проверить и откорректировать режим литья детали. Если неполадка не устраняется, изменить конструкцию детали, пресс-формы или литниковой системы

Продолжение табл. 39

Неполадки	Причина	Способ устранения
Шероховатость осадков	Загрязнения электролита механическими примесями или анодным шламом	Улучшить качество фильтрования электролита, заменить анодные чехлы, использовать более качественные аноды
Повышенная хрупкость осадков	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока
	Загрязнение электролита органическими примесями или железом	Очистить электролит от органических примесей или железа
	Завышенное содержание блескообразующих добавок	Снизить содержание блескообразующих добавок путем обработки электролита активным углем или селективной проработкой
Грубая крупнокристаллическая структура осадка на выступах и кромках детали	Высокая катодная плотность тока при данной температуре	Улучшить перемешивание и непрерывное фильтрование электролита и (или) покачивание подвесок или снизить плотность тока
	Малое межэлектродное расстояние или близкое расположение детали к аноду	Изменить положение детали на подвеске или подвески в ванне
	Низкая температура электролита	Нагреть электролит до рецептурной температуры
Образование дендритов на выступах и кромках деталей	Завышена плотность тока на выступах и кромках деталей	Установить металлические или неметаллические экраны, снизить расчетную плотность тока
	Малое межэлектродное расстояние или близкое расположение детали к аноду	Изменить положение детали на подвеске или подвески в ванне
	Недостаточное перемешивание электролита	Повысить интенсивность перемешивания электролита
	Недостаточное фильтрование электролита	Улучшить качество фильтрования электролита
Деформация детали	Завышена температура электролита или сушки	Проверить температуру электролита и сушки, снизить ее до рекомендуемой
	Слишком жесткое крепление детали на подвеске	Ослабить натяжение элементов крепления детали на подвеске
	Недостаточная толщина стенок детали	Изменить конструкцию детали, увеличив ее жесткость
	Наличие внутренних напряжений в детали	Проверить и соблюдать режим литья детали. Если неполадка не устраняется, изменить конструкцию детали, пресс-формы или литниковой системы
Частичное покрытие детали	Пассивирование подслоя (чаще всего никелевого)	Проверить и улучшить качество активации поверхности подслоя
	Отсутствие электропроводного подслоя на отдельных участках детали	Произвести тщательный контроль электропроводного подслоя. Дефектное покрытие снять и, если поверхность не перетравлена, нанести его повторно
	Взаимное экранирование деталей или подвесок	Изменить расположение деталей на подвеске или подвесок в ванне
	Образование газовых «мешков»	Изменить расположение детали на подвеске
	Неравномерное расположение анодов в ванне или отсутствие контакта со штангой некоторых из них	Проверить контактирование анодов и равномерно распределить их в ванне
Невысокая степень блеска покрытий в электролитах с блескообразующими добавками	Недостаточное количество блескообразователя в электролите	Откорректировать концентрацию блескообразователя в электролите
	Несоответствие между плотностью тока и температурой	Откорректировать соотношение между плотностью тока и температурой
Низкая рассеивающая способность электролита	Недостаточная электропроводность электролита	Откорректировать содержание токопроводных солей в электролите

Продолжение табл. 39

| Неполадки | Причина | Способ устранения |

Продолжение табл. 39

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Недостаточная площадь анодов	Увеличить площадь анодов до рекомендуемого соотношения
	Малое межэлектродное расстояние	Увеличить расстояние между деталями и анодами до 150 мм
	Ненадежный контакт детали с подвеской	Проверить и улучшить надежность контактов

стым по составу, в приготовлении и эксплуатации, обеспечивает хорошую эластичность и высокую электропроводность осадков, но обладает недостаточной рассеивающей способностью. Присутствие в нем этилового спирта придает получаемым покрытиям довольно мелкозернистую структуру. Для нанесения покрытий в сквозных отверстиях его используют при отношении длины отверстий к их диаметру, равном 2,5 и менее. При перемешивании и непрерывном фильтровании электролит может работать при катодной плотности до 6 А/дм², а при реверсировании — до 8—10 А/дм². Осаждение меди из него происходит в результате разряда двухвалентных ионов при довольно высоком выходе по току.

Пирофосфорнокислые электролиты № 2—4 обладают меньшей агрессивностью и большей рассеивающей способностью, обеспечивающей получение слоя в отверстиях, составляющего 80—90 % от толщины на плоскости (при отношении толщины детали к диаметру сквозного отверстия 2:1). Благодаря разряду меди из комплексного аниона $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ процесс электролиза в них сопровождается значительной катодной поляризацией, что обусловливает более мелкокристаллическую структуру и хорошие физико-механические свойства осадков. Электролиты № 2 и 3, содержащие пирофосфорнокислый калий, предпочтительнее из-за большей их стабильности в работе и лучшего качества получаемых осадков. Лучшие результаты получают при использовании электролита № 3.

Недостатками пирофосфорнокислых электролитов являются:

а) накопление фосфатов вследствие гидролиза пирофосфата, что вызывает включение в осадок до 0,5 % фосфора;

б) большая чувствительность к примесям железа, свинца, хлора, органических веществ;

40. Составы (г/л) электролитов и режимы меднения

Компоненты и параметры	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	150—250	20—30	60—90	30—50	200—240
Калий пирофосфорнокислый $K_4P_2O_7$	—	200—250	300—330	—	—
Натрий пирофосфорнокислый $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	—	—	—	120—180	—
Кислота серная H_2SO_4	50—70	—	—	—	40—60
Спирт этиловый C_2H_5OH, мл/л	5—10	—	—	—	—
Натрий хлористый NaCl	—	—	—	—	0,03—0,06
Натрий фосфорнокислый двузамещенный $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	—	—	—	70—100	—
Блескообразователь Б-72-11, мл/л	—	—	—	—	3—5
Натриевая соль сульфосалициловой кислоты $C_7H_5O_6SNa \cdot 2H_2O$	—	10—15	25—35	—	—
Калия гидроокись KOH	—	До pH = =8,3—8,9	До pH= =8,2—8,9	—	—
Натрия гидроокись NaOH	—	—	—	До pH = =7,5—8,9	—
Температура, °С	18—25	18—25	18—50	22—32	18—30
Плотность тока, А/дм²:					
без перемешивания	1—2	0,5—1,0	0,5—1,0	0,3—0,4	2—3

Продолжение табл. 40

Компоненты и параметры	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
с перемешиванием	2—4	1,0—1,5	1,0—2,0	0,4—1,0	3—5
Соотношение анодной и катодной поверхностей	1:1	2:1	2:1	3—2:1	2:1
Непрерывное фильтрование	— +	— +	— +	— +	+
Выход по току, %	95—98	75—90	75—90	75—80	95—98

Примечание. Знак «+» означает применение, «— +» — необязательность применения.

в) невысокая скорость осаждения из-за низкой плотности тока;

г) образование кристаллов солей на анодах и стенках ванны и возникновение солевой пассивности анодов при охлаждении электролита.

Получают блестящие медные покрытия преимущественно в электролите № 5. Он обладает высокой производительностью, рассеивающей и выравнивающей способностью (до 85 % при толщине слоя 20 мкм), обеспечивает формирование гладких зеркально-блестящих осадков (до 95 % по серебряному зеркалу) при сравнительно небольшом расходе блескообразователя. Кроме блескообразователя Б-72-11 используют также БС-1, БС-2, ЛТИ, «Новостар», «Юбак» и другие добавки.

Скорость осаждения меди из названных электролитов определяется главным образом плотностью тока (табл. 41).

Приготовление электролитов. Сернокислые электролиты меднения приготавливают следующим образом. В ванну, заполненную на ⅔ рабочего объема обессоленной водой, вливают при перемешивании серную кислоту. Затем в нагревшийся раствор добавляют при перемешивании сернокислую медь, доводят его объем до требуемого и вводят остальные компоненты в соответствии с рецептурой.

При приготовлении электролита № 5 полученный в отдельной емкости раствор сернокислой меди и серной кислоты подвергают химической очистке. Для этого в него вводят активный уголь, не содержащий хлор-ионов, из расчета 2—3 г/л, перемешивают сжатым воздухом в течение 30—60 мин, отстаивают 10—12 ч и фильтруют в

41. Зависимость скорости меднения в электролитах, содержащих Cu^{2+}, от плотности тока и выхода по току

Плотность тока, А/дм²	Скорость осаждения меди (мкм/ч) при выходе по току, %					
	95	96	97	98	99	100
0,5	6,25	6,30	6,35	6,45	6,56	6,62
1	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
2	25,0	25,2	25,4	25,8	26,2	26,5
3	37,5	37,8	38,1	38,7	39,3	39,7
4	50,0	50,4	50,8	51,6	52,4	53,0
5	62,5	63,0	63,5	64,5	65,6	66,2
10	125,0	126,0	127,0	129,0	131,0	132,5

рабочую ванну. Перед добавлением блескообразователя фильтры тщательно очищают от активного угля (так как он адсорбирует блескообразователь) и анализируют содержание хлор-ионов. В случае их недостатка добавляют раствор хлористого натрия или соляной кислоты до рецептурной концентрации хлоридов. После введения блескообразователя электролит готов к работе.

Для приготовления пирофосфорнокислых электролитов № 2—4 в горячей обессоленной воде (60—70 °С) растворяют пирофосфорнокислый калий (натрий) и отдельно сернокислую медь. Затем при перемешивании в первый раствор вливают второй. Образующийся при этом творожистый осадок пирофосфорнокислой меди $Cu_2P_2O_7$ сразу же растворяется с получением раствора комплексного соединения $K_6[Cu(P_2O_7)_2]$ интенсивной синей окраски. В него поочередно добавляют остальные компоненты, обессоленную воду до требуемого уровня, корректируют значение pH 10 %-м раствором щелочи или 50 %-й пирофосфорной кислотой и приступают к работе.

Эксплуатация электролитов. Электролиты меднения корректируют по содержанию основных компонентов в соответствии с данными химических анализов. Кислотность в пирофосфорнокислых электролитах корректируют 1 раз в день, а блескообразователь в электролите № 5 — ежесменно, исходя из расчета 0,3 л на 1000 А·ч пропущенного через электролит электричества (что позволяет покрыть около 6 м² поверхности толщиной 20 мкм). Разовая добавка его не должна превышать 3 мл/л.

Медь в пирофосфорнокислые электролиты добавляют в виде раствора комплексной соли, приготовленной, как указано выше, а пирофосфорнокислый калий и другие компоненты — как отдельные растворы.

При корректировании электролита № 5 сернокислой медью ее предварительно растворяют в минимальном количестве горячей обессоленной воды, очищают активным углем и после фильтрования вводят в ванну. Серную кислоту добавляют непосредственно в электролит, предварительно разбавив ее в небольшом количестве обессоленной воды.

Решающим условием стабильности получения высококачественного блестящего покрытия является поддержание концентрации хлор-ионов в электролите и использование специальных, не дающих шлама медных анодов марки АМФ, содержащих 0,03—0,05 % фосфора. Недостаток хлор-ионов даже при оптимальном содержании блескообразователя способствует образованию подгаров и губчатого осадка на выступающих и острых краях деталей. При избытке хлор-ионов слой меди получается матовым, с шероховатыми полосами. И недостаток, и избыток хлоридов приводят к увеличению расхода блескообразователя.

Для удаления избытка хлоридов электролит перекачивают в запасную емкость. При перемешивании в него медленно вливают расчетное количество водной суспензии сернокислого серебра (для осаждения 1 г NaCl необходимо 2,7 г сернокислого серебра). Полученную смесь перемешивают 15—20 мин, после чего электролит отстаивают 4—5 ч. Осадок декантируют, а электролит переводят в ванну.

Химическую очистку электролита № 5 производят 1 раз в месяц. Для этого его перекачивают в запасную емкость, добавляют 3—5 г/л активного угля, перемешивают в течение 2—3 ч и после 10—12-часового отстаивания фильтруют в рабочую ванну, добавляют блескообразователь в соответствии с рецептурой и приступают к меднению.

Способы устранения неполадок, возможных при эксплуатации кислых и пирофосфорнокислых электролитов меднения, приведены в табл. 39, 42 и 43.

Никелирование

Составы электролитов и режимы электролиза. При защитно-декоративной отделке деталей из диэлектриков основным видом покрытий являются никелевые. Их широко применяют как самостоятельные одно- или многослойные покрытия или в качестве подслоя при защитно-декоративном хромировании. Для их получения чаще всего используют сернокислые и сульфаминовые электролиты, в состав которых (как и других электролитов никелирования) входят соль металла покрытия (сернокислый или сульфаминовокислый никель), буферная добавка (борная кисло-

42. Основные специфические неполадки кислых электролитов меднения

Неполадки	Причина	Способ устранения
Матовое медненне		
Грубая крупнокристаллическая структура осадка на выступах и кромках детали	Недостаток серной кислоты по отношению к меди	Откорректировать состав электролита, исходя из результатов химических анализов
Темные шероховатые и рыхлые осадки в углублениях детали	Включение в осадок закиси меди	Добавить серную кислоту в соответствии с результатами хнмического анализа
Светлые (блестящие) полосы на покрытии	Загрязненне электролита органическими примесями	Очистить электролит активным углем. При значительном загрязнении обработать его перекисью водорода (5—6 мл/л), выдержать в течение суток и профильтровать через активный уголь
Рыхлый губчатый осадок меди, выделение водорода на катоде	Избыток серной кислоты при низкой концентрации меди	Откорректировать состав электролита согласно данным химического анализа
Крупнокристаллическая структура меди; кристаллизация сернокислой меди на анодах и дне ванны	Высокая концентрация сернокислой меди и серной кислоты в электролите	Отлить часть электролита и разбавить оставшийся водой
	Низкая температура электролита	Нагреть электролит до рабочей температуры и растворить осадок сернокислой меди
Блестящее медненне (дополнительно к указанному выше)		
Плохое сцепление блестящего покрытия с подслоем	Слишком высокая температура электролита	Охладить электролит до оптимальной температуры (22—26 °С)
	Избыток блескообразователя в электролите	Обработать электролит активным углем до оптимальной концентрации блескообразователя в электролите
Недостаточный блеск поверхности детали на участках	Недостаточная концентрация блескообразователя в электро-	Откорректировать содержание блескообразователя в электролите

Продолжение табл. 42

Неполадки	Причина	Способ устранения
с низкой плотностью тока	лите	
	Недостаточная концентрация хлор-ионов в электролите	Откорректировать содержание хлористого натрия в соответствии с данными химического анализа
	Повышенная температура электролита	Охладить электролит до оптимальной температуры (22—26 °С)
Низкая степень выравнивания осадков	Пониженное содержание блескообразующей добавки	Довести концентрацию добавки до оптимальной величины
	Недостаточная интенсивность перемешивания	Повысить интенсивность перемешивания
Образование питтинга	Загрязнение электролита органическими примесями	Очистить электролит путем добавления 0,15—0,25 мл/л 30%-й перекиси водорода и 3 г/л активного угля с последующим фильтрованием
Появление поверхностных дефектов («рисунка»)	Повышенное содержание блескообразующей добавки при низкой катодной плотности тока	Обработать электролит активным углем до оптимальной концентрации блескообразователя
	Высокая температура электролита	Охладить электролит до оптимальной температуры
Шероховатость осадков	Завышенное содержание ионов хлора в электролите	Снизить концентрацию ионов хлора до оптимальной путем обработки электролита суспензией сернокислого серебра или отлить часть электролита в запасную емкость, а оставшуюся откорректировать основными компонентами и блескообразователем до рецептурного содержания
Увеличенное напряжение на зажимах ванны	Окислены или загрязнены контакты	Зачистить контакты
	Недостаток серной кислоты в электролите	Откорректировать содержание серной кислоты в электролите в соответствии с данными химического анализа

43. Основные специфические неполадки пирофосфорнокислых электролитов меднения

Неполадки	Причина	Способ устранения
Недостаточная прочность сцепления покрытия с электропроводным подслоем	Занижена катодная плотность тока	Повысить катодную плотность тока
Покрытие темное, пятнистое, хрупкое	Загрязнение электролита железом концентрацией более 0,1 г/л	Осадить железо введением щелочи
Покрытие порошкообразное с коричневыми пятнами	Низкое (<8) значение pH электролита	Откорректировать значение pH путем добавления 10%-го раствора гидроокиси калия
Аноды покрыты синеватым осадком	Завышенное значение pH электролита	Проверить значение pH электролита и откорректировать его 10%-й серной кислотой

та), препятствующая быстрому изменению кислотности электролита, активатор растворения анодов (хлористый никель или натрий), электропроводные соли, одновременно способствующие и повышению рассеивающей способности электролитов, блескообразующие и выравнивающие добавки, а также добавки, предназначенные для предотвращения питтинга и улучшения определенных физико-механических свойств покрытий (сернокислый магний, фтористый натрий и др.).

Осаждение никеля во всех электролитах никелирования сопровождается значительной катодной поляризацией. Она зависит от состава электролита, режимов проведения процесса и обусловливает мелкозернистую структуру и хорошие физико-механические свойства осадков.

Матовые покрытия чаще всего получают в электролитах № 1 и 2 (табл. 44) при осуществлении процесса на подвесках и электролитах № 1 и 3 — при никелировании насыпью. Присутствие сернокислого натрия в электролитах позволяет придать получаемым покрытиям более мелкозернистую структуру, а сернокислый магний (в электролите № 3) делает их мягкими и эластичными.

Блестящие покрытия осаждают в электролитах № 4—6 на подвесках, № 6 и 7 — насыпью. Отличительной особенностью последних является малая чувствительность к разного рода загрязнениям и возможность в некоторых слу-

44. Составы (г/л) электролитов и режимы никелирования

Компоненты и параметры	Номер электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	140—200	200—240	150—200	250—300	250—300	250—300	250—300	—
Никель сульфаминовокислый $Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	300—420
Никель двухлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30—40	100—120	—	50—60	50—60	—	—	3—15
Натрий хлористый NaCl	—	—	8—12	—	—	10—15	10—15	—
Магний сернокислый $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	30—50	—	—	—	35—45	—
Натрий сернокислый Na_2SO_4	60—80	—	20—30	—	—	—	15—25	—
Кислота борная H_3BO_3	25—40	30—40	20—30	30—40	30—40	35—42	35—42	30—40
1,4-бутиндиол (100 %-й) $C_4H_6O_2$	—	—	—	0,15—0,18	0,18—0,30	0,2—0,5	0,08—0,25	—
Сахарин $C_6H_4SO_2NHCO$	—	—	—	1,0—2,0	1,0—2,0	—	—	0,2—1,5
Фталимид $C_6H_4(CO)_2NH$	—	—	—	0,08—0,12	—	—	—	—
Монохлорамин Б $C_6H_5SO_2NClNa \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	—	2,0—2,5	2,0—2,5	—
Формалин (37%-й) H_2CO, мл/л	—	~1,0	—	—	0,05—0,1	0,08—0,15	0,05—0,1	—

Продолжение табл. 44

Компоненты и параметры	Номер электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Кислотность, pH	5,0—5,8	3,6—4,6	4,8—5,5	4,0—4,8	4,2—4,8	4,5—5,5	4,0—4,8	3,6—4,2
Температура, °С	18—55	50—60	18—25	50—60	50—60	45—55	45—55	40—60
Плотность тока, А/дм²	0,5—2,0	1,5—4,0	0,2—0,6	2—7	2—7	2,5—3,5	0,4—1,2	3—12
Перемешивание сжатым воздухом	— +	+	— +	+	+	+	+	+
Непрерывное фильтрование	— +	+	—	+	+	+	— +	+
Селективная очистка	—	+	—	+	+	— +	—	+
Катодный выход по току, %	~90	90—96	65—80	92—96	92—96	92—96	65—80	98—99

Примечания: 1. Знак «+» означает применение, «— +» — необязательность применения, «—» — неприменение.

2. Выход по току для электролитов № 3 и 7 указан для процесса никелирования насыпью.

чаях эксплуатировать их без непрерывного фильтрования и селективной очистки. Кроме того, получаемые из них осадки более эластичны, чем из электролитов № 4 и 5. Сульфаминовый электролит № 8 используют в гальванопластике при получении толстых (иногда до 5 мм и более) покрытий. Он обеспечивает формирование осадков с низкими внутренними напряжениями при высокой плотности тока, позволяет в довольно широких пределах изменять их физико-механические свойства (твердость, пластичность и т. д.), прост по составу, но склонен к питтингообразованию.

Для устранения питтингообразования в электролиты вводят поверхностно-активные вещества: НИА-1 (0,5—2 мл/л), жидкое моющее «Прогресс» (~0,01 г/л), сульфирол-8 (0,1—0,5 г/л), лаурилсульфат натрия (~0,01 г/л).

В качестве анодов наиболее часто используют прямоугольного или овального сечения пластины из непассивирующего никеля марки НПАН. Применяют также аноды из никеля марок НПА1 и НПА2. Для создания возможно большей поверхности используют рубленые квадратные пластины размером 25 × 25 × 5 мм, которые загружают насыпью в плоские корзины из титана марки ВТ1-00 или ВТ1-0. Для предотвращения попадания шлама в электролит аноды помещают в мешки из полипропиленовой или хлориновой ткани, бельтинга либо бязи.

Соотношение анодной и катодной поверхностей во всех указанных электролитах равно 2:1, при обработке в барабанах допускается 1:1, а иногда и менее.

Электролиты, работающие при повышенной плотности тока (более 1,0 А/дм^2), необходимо интенсивно перемешивать сжатым воздухом в соответствии с требованиями ГОСТ 9.010—80. Расход воздуха составляет 0,1—0,2 м^3/мин на 1 м длины катодной штанги. Непрерывное фильтрование электролита производят со скоростью 1—2 объема в час.

Скорость осаждения никеля из приведенных выше электролитов определяется катодной плотностью тока и в значительно меньшей степени выходом по току (табл. 45).

Приготовление электролитов. Электролиты никелирования приготавливают следующим образом. В отдельной емкости, заполненной на половину объема горячей (60—65 °С) питьевой (при применении электролитов блестящего никелирования — обессоленной) водой, последовательно растворяют в соответствии с рецептурой расчетное количество солей никеля, хлористого натрия, сернокислых натрия и магния и борной кислоты. Каждую последующую соль добавляют только после полного растворения предыдущей. Затем электролит доводят водой до рабочего объема и подвергают химической и селективной (электрохимической) очистке от неорганических и органических примесей.

45. Зависимость скорости осаждения никеля от плотности тока и выхода по току

Плотность тока, А/дм^2	Скорость осаждения (мкм/ч) при выходе по току, %					
	50	60	70	80	90	95
0,5	3,1	3,7	4,4	5,0	5,6	5,9
1,0	6,3	7,4	8,7	10,0	11,2	11,8
2,0	12,5	14,9	17,6	20,0	22,4	23,6
3,0	18,8	22,3	26,2	29,9	33,6	35,4
4,0	25,1	29,8	34,9	39,9	44,8	47,2
5,0	31,4	37,2	43,7	49,8	56,0	59,0
10,0	62,8	74,4	87,3	99,7	112,0	118,0
15,0	94,2	111,6	131,0	149,5	168,0	177,0

При матовом никелировании полученный после очистки электролит используют по назначению, а при блестящем — в него поочередно при интенсивном перемешивании вводят блескообразующие и выравнивающие добавки — монохлорамин Б, 1,4-бутиндиол, формалин и др. Сахарин перед введением растворяют в обессоленной воде, а фталимид размешивают в небольшом количестве электролита, подогретого до 70—80 °С.

После введения блескообразующих добавок производят пробную загрузку ванны деталями с целью определения качества покрытий.

Химическая и селективная очистка электролитов. При проведении химической очистки электролита удаляют железо, органические примеси и частично цинк. Для этого из ванны удаляют все органические материалы (чехлы для анодов), доводят в электролите значение pH до 5,0—6,0 углекислым никелем (для сернокислых электролитов — также 5—10 %-м раствором гидроокиси натрия, углекислым или двууглекислым натрием), нагревают до 60—65 °С и добавляют небольшими порциями при перемешивании марганцовокислый калий (предварительно растворенный в горячей воде) до получения стабильной розовой окраски в течение 10—15 мин (0,5—2 г/л) или 2 мл/л 30 %-й перекиси водорода. Электролит интенсивно перемешивают в течение 1 ч сжатым воздухом, очищенным от воды и масла, добавляют 3 г/л активного угля, обработанного 2—5 %-м раствором соляной кислоты и промытого до нейтральной реакции, снова перемешивают в течение 2—3 ч,

затем отстаивают 10—12 ч и фильтруют в чистую рабочую ванну или ванну селективной очистки.

Очистку марганцовокислым калием рекомендуется производить при значительном загрязнении электролита органическими примесями. После ее проведения электролит может остаться окрашенным в коричневый цвет, который перед добавлением активного угля необходимо изменить с помощью перекиси водорода на зеленый (нормальный цвет электролита).

Селективную (электрохимическую) очистку осуществляют с целью удаления оставшихся после химической очистки металлов (железа, меди, цинка, свинца, хрома) и органических примесей. Для этого значение pH сернокислых электролитов доводят 5—10 %-м раствором серной кислоты, а сульфаминовые—10 %-м раствором сульфаминовой кислоты до 2,0—2,5 и прорабатывают их постоянным током в течение 18—24 ч при температуре 50—60 °С и интенсивном перемешивании сжатым воздухом. Плотность тока при этом поддерживают в пределах 0,3—0,5 А/дм², а в холодном электролите или при отсутствии перемешивания—0,1—0,2 А/дм². В качестве катодов применяют стальные гофрированные под углом 50—60° обезжиренные и активированные (а еще лучше—и никелированные) пластины. Площадь их поверхности должна быть не менее 30 дм² на 1 м длины катодной штанги.

По окончании электрохимической очистки (о чем свидетельствуют светлые осадки никеля на всей поверхности катода) пластины извлекают из ванны (так как примеси могут снова перейти в электролит), в электролит добавляют обессоленную воду до рабочего объема, проверяют его кислотность и в случае необходимости доводят ее до требуемого значения.

Эксплуатация электролитов. В процессе эксплуатации электролитов никелирования их состав непрерывно изменяется. Это происходит в результате испарения воды и уноса электролита деталями и приспособлениями, разложения и включения в осадок блескообразующих и выравнивающих добавок, изменения кислотности, внесения загрязнений, неравенства катодного и анодного выходов по току и по иным причинам. Поэтому для обеспечения стабильности качества покрытий состав электролитов периодически контролируют и корректируют недостающими компонентами, постоянно или периодически осуществляют механическую, химическую или селективную очистку от загрязнений. Перед началом каждой смены электролит доводят до рабочего объема содержимым ванн улавливания или обессоленной водой, 1—2 раза в смену измеряют и корректируют значение pH раствором 5—10 %-й серной

или 10 %-й сульфаминовой кислоты (если электролит сульфаминовый), проводят другие мероприятия.

При двухсменной работе состав электролита корректируют по всем компонентам 1—2 раза в месяц в соответствии с результатами химических анализов. При этом добавляемые химикаты растворяют в отдельной емкости в обессоленной воде или электролите, химически очищают (при использовании технических солей и питьевой воды) и вводят через фильтр в рабочую ванну. Содержание 1,4-бутиндиола контролируют 2 раза в неделю, а корректируют ежесменно в количестве 0,14—0,30 мл/л 25 %-го раствора на 1000 А·ч (3600 кКл) пропущенного через электролит электричества. Формалин добавляют ежедневно (0,02 мл/л), а монохлорамин Б—1 раз в неделю (0,6—0,8 г/л). Монохлорамин обычно вводят перед выходными днями небольшими порциями при интенсивном перемешивании электролита. Сахарин и фталимид добавляют 1—2 раза в неделю. При этом количество сахарина рассчитывают согласно данным химического анализа, а фталимида—пропорционально сахарину.

Антипиттинговые добавки вводят лишь при появлении питтинга. Наиболее эффективной является добавка НИА-1. Хорошие результаты обеспечивает и сульфирол-8, но перед применением необходимо проверить его качество в ячейке Хулла. Если блеск получаемых покрытий уменьшается или на них образуется вуаль, такой сульфирол может быть использован только после специальной очистки. Широко применяемое жидкое моющее вещество «Прогресс» уменьшает блеск, повышает хрупкость покрытий и вызывает сильное пенообразование на поверхности электролита. Введение лаурилсульфата натрия при воздушном перемешивании также вызывает образование обильной пены. Кроме того, возможно пассивирование никеля, что затрудняет нанесение хромовых покрытий.

Вредными примесями электролитов блестящего никелирования являются медь (>0,005 г/л), цинк и кадмий (>0,01 г/л), железо (>0,075 г/л), шестивалентный хром (>0,001 г/л), трехвалентный хром (>0,01 г/л), свинец (>0,002 г/л), продукты разложения органических добавок и иные случайные вещества. Электролиты матового никелирования менее чувствительны к вредным примесям, поэтому возможно увеличение их примерно в 2 раза.

Металлические примеси удаляют преимущественно электрохимической (селективной) очисткой, органические—периодической химической очисткой или обработкой электролита активным углем. Профилактические химическую и электрохимическую очистки электролита производят 1 раз в месяц по методике, приведенной ранее. При этом блескообразующие и выравнивающие добавки частич-

46. Основные специфические неполадки электролитов никелирования

Неполадки	Причина	Способ устранения
Матовое никелирование		
Никель не осаждается, усиленно выделяется водород	Низкие pH и температура электролита	Проверить значение pH и откорректировать его 5—10%-м раствором гидроокиси натрия. Нагреть электролит до оптимальной температуры
	Отсутствие контакта детали с подвеской	Улучшить контактирование детали с подвеской
Никель не осаждается, детали покрыты черным мажущимся налетом	Слишком низкие катодная плотность тока и значение pH электролита	Повысить катодную плотность тока и значение pH электролита
	Неправильное включение полюсов	Проверить и переключить полюса
	Загрязнение электролита азотной кислотой	Произвести продолжительную селективную очистку, при значительных загрязнениях заменить электролит
	Загрязнение электролита хромом (>0,09 г/л)	Перелить электролит в запасную емкость, нагреть его до 70 °С, довести значение pH до 3 и добавить при перемешивании 0,5 мл/л 30%-й перекиси водорода. После этого довести pH до 6, прогреть электролит в течение 30 мин, профильтровать его в рабочую ванну и довести pH до рецептурного значения. При значительных загрязнениях заменить электролит
Покрытие имеет желтый оттенок или темные пятна	Высокое значение pH электролита	Проверить pH и подкислить электролит до рецептурного значения кислотности, усилить перемешивание электролита
Темно-серые или коричневые полосы или общее почернение покрытия	Загрязнение электролита значительным количеством цинка	Электролит перелить в запасную емкость, добавить при интенсивном перемешивании известковое молоко или мел до pH=6,1—6,3, спустя 15—20 ч декантировать и профильтровать его в рабочую ванну. Можно очистить электролит и длительной селективной проработкой при плотности тока 0,3—0,5 А/дм² и pH=4
Покрытие хрупкое пятнистое с полосами	Загрязнение электролита свинцом (>0,002 г/л)	Произвести электрохимическую очистку электролита при плотности тока 0,1—0,2 А/дм² и pH=4
Покрытие хрупкое темно-серого цвета (иногда со светлыми полосами и отслаивается)	Загрязнение электролита органическими примесями	Очистить электролит активным углем следующим образом. Перелить его в запасную емкость, нагреть до 50—60 °С, ввести 2—5 г/л (а при сильном загрязнении — до 15) активного угля, выдержать 8 ч при этой температуре и перемешивании, дать отстояться и профильтровать в рабочую ванну. При наличии в электролите органических загрязнений, плохо адсорбируемых углем, их предварительно окислить перекисью водорода (при pH=6) или марганцовокислым калием (при pH=2—3) и снова обработать активным углем
Темно-серый цвет покрытия; неработающие аноды имеют розовый оттенок	Накопление в электролите солей меди (>0,02 г/л)	Устранить источник попадания меди в электролит (анодные крючки, детали, химикаты и т. д.), подкислить электролит до pH=2,0—2,5 и произвести селективную очистку его на плоских катодах при низкой плотности тока (~0,1 А/дм²)
Слой никеля блестящий и хрупкий с	Накопление в электролите солей железа	Подкислить электролит до значения pH=2—2,5,

Продолжение табл. 46

Неполадки	Причина	Способ устранения
продольными трещинами	(>0,9 г/л)	нагреть, ввести перекись водорода и перемешать, довести значение pH до 6 и профильтровать
Слоистость никелевого покрытия	Перерывы в подаче тока или резкие изменения его плотности во время электролиза	Проверить контакты, не допускать перерывов и резких скачков тока в процессе электролиза
	Завышенное содержание 1,4-бутиндиола	Произвести обработку электролита активным углем или разбавить его водой
	Загрязнение электролита свинцом	Произвести электрохимическую очистку электролита при плотности тока 0,1—0,2 А/дм² и pH=4
	Загрязнение электролита хромом (шестивалентным — >0,001 г/л или трехвалентным — >0,01 г/л)	Произвести химическую очистку электролита перекисью водорода при pH=3 и температуре 70 °С, затем довести значение pH до 6, прогреть в течение 30 мин и профильтровать
Отслаивание никеля в виде блестящих чешуек, легко осыпающихся при прикосновении	Слишком кислый электролит	Откорректировать значение pH электролита до рекомендуемого рецептурой
	Низкая концентрация сернокислого никеля при наличии большого количества электропроводных солей	Откорректировать содержание сернокислого никеля по данным химического анализа
На кромках детали образуется гидроокись никеля зеленого цвета	Чрезмерно высокая плотность тока	Снизить катодную плотность тока
	Высокое значение pH электролита	Проверить значение pH и подкислить электролит 5—10%-м раствором серной кислоты
	Загрязнение электролита фосфатами из активного угля	Применять только рекомендуемые (см. табл. 53) или тщательно проверенные марки активного угля

Продолжение табл. 46

Неполадки	Причина	Способ устранения
Аноды покрыты коричневой или черной пленкой (пассивирование анодов)	Высокая анодная плотность тока	Увеличить площадь поверхности анодов, использовать титановые корзины, загружаемые кусковыми анодами размером 25×25×5 мм
	Недостаточная концентрация хлор-ионов в электролите	Откорректировать содержание хлор-ионов в электролите по данным химического анализа
Сильное шламообразование в ванне	Несоответствие марки анодов требуемой по технологии	Проверить марку анодов, использовать аноды марок НПАН или НПА1
	Анодные чехлы с дырками или неполностью закрывают аноды, изготовлены из неплотной ткани или отсутствуют вообще	Заменить анодные чехлы на качественные, изготовленные из рекомендуемой (лучше всего полипропиленовой) ткани (см. табл. 53)
Образование питтинга	Загрязнение электролита органическими примесями или железом	Добавить 0,5—2 мл/л антипиттинговой добавки НИА-1, 0,1—0,5 г/л сульфирола-8, 0,01—0,03 г/л жидкого моющего вещества «Прогресс» или 0,01 г/л лаурилсульфата натрия. Если неполадка не устраняется, произвести очистку активным углем или химическую очистку электролита
	Завышена кислотность электролита	Проверить и откорректировать значение pH электролита
	Завышены плотность тока и кислотность электролита	Снизить плотность тока, проверить и откорректировать значение pH электролита
	Недостаточное перемешивание электролита	Повысить интенсивность перемешивания электролита, произвести покачивание штанг
	Занижена температура электролита	Нагреть электролит до рабочей температуры
	Попадание в электро-	Проверить качество воз-

Продолжение табл. 46

Неполадки	Причина	Способ устранения
	лит масла вместе со сжатым воздухом	духа, очистить водомаслоотделитель, ввести в электролит антипиттинговую добавку. При значительных загрязнениях произвести химическую очистку электролита
	Занижена концентрация борной кислоты	Проверить и откорректировать содержание борной кислоты
Покрытие хрупкое	Низкое значение pH электролита	Проверить и откорректировать значение pH электролита
	Занижена концентрация борной кислоты в электролите	Проверить и откорректировать содержание борной кислоты в электролите
	Загрязнение электролита органическими примесями	Перелить электролит в запасную емкость, нагреть его до 50—60 °С, ввести 2—5 г/л (а при сильном загрязнении—до 15) активного угля, выдержать 8 ч при этой температуре и перемешивании, дать отстояться и профильтровать в рабочую ванну. При наличии в электролите органических загрязнений, плохо адсорбируемых углем, предварительно окислить их перекисью водорода (при pH=6) или марганцовокислым калием (при pH=2—3) и снова обработать электролит активным углем
Недостаточная скорость осаждения покрытия	Низкая плотность тока	Повысить катодную плотность тока до расчетной
	Низкая температура электролита	Нагреть электролит до рецептурного значения температуры
	Загрязнение электролита хромом (трех- и шестивалентным)	Нагреть электролит до 70 °С, довести значение pH до 3, добавить при

Продолжение табл. 46

Неполадки	Причина	Способ устранения
		перемешивании 30%-ю перекись водорода. После этого значение pH довести до 6, выдержать электролит в течение 30 мин, профильтровать и откорректировать значение pH до рабочего
	Блестящее никелирование (дополнительно к указанному выше)	
Недостаточный блеск покрытия на всей поверхности детали при рецептурных значениях pH и режиме электролиза	Недостаточное содержание блескообразователей	Откорректировать концентрацию блескообразователей в соответствии с данными химического анализа
	Присутствие в электролите небольшого количества примесей меди, хрома или цинка	Произвести электрохимическую очистку электролита при pH=2—2,5 и плотности тока 0,1—0,5 А/дм²
Недостаточный блеск в центре плоскости детали, но нормальный по краям и выступам	Занижена катодная плотность тока	Повысить плотность тока
	Заниженная концентрация блескообразователей	Откорректировать концентрацию блескообразователей
Покрытие хрупкое блестящее с синеватым оттенком	Накопление в электролите продуктов разложения блескообразователей	Произвести очистку электролита активным углем
	Недостаточное содержание добавки, понижающей внутренние напряжения в покрытии (монохлорамина Б, сахарина)	Откорректировать содержание добавки согласно результатам химического анализа
Недостаточная степень выравнивания	Заниженное содержание 1,4-бутиндиола и фталимида (в электролите № 4, табл. 44)	Проверить и откорректировать концентрацию 1,4-бутиндиола и фталимида

но или полностью выводятся из электролита, поэтому после каждой очистки их вводят заново. При обработке электролита активным углем сахарин практически не удаляется.

Основные неполадки. Возможные причины неполадок при эксплуатации электролитов никелирования приведены в табл. 39 и 46.

Хромирование

Составы электролитов и режимы электролиза. Осаждение хрома на поверхности диэлектриков производят исключительно с целью получения наружного слоя многослойного защитно-декоративного или светоотражающего покрытия. Несмотря на небольшую толщину (обычно 0,3—0,5 мкм), слой хрома значительно повышает коррозионную стойкость покрытия и придает ему более декоративный внешний вид и высокую отражательную способность.

Для нанесения покрытий используют стандартные электролиты, приведенные в табл. 47.

47. Составы (г/л) электролитов и режимы хромирования

Компоненты и параметры	Номер электролита	
	1	2
Ангидрид хромовый CrO_3	150—250	300—450
Кислота серная H_2SO_4	1,5—2,5	3,0—4,5
Хром трехвалентный	3—6	3—8
Температура, °С	41—47	35—50
Плотность тока, А/дм²	12—50	10—15
Соотношение анодной и катодной поверхностей	1:1—1:1,5	1:1—1:1,5
Выход по току, %	12—16	8—10

Для снижения поверхностного натяжения в электролиты часто вводят препарат «Хромин» в количестве 0,5—1 г/л. Он способствует также уменьшению уноса хромового ангидрида в вентиляцию, сокращению его потерь при выгрузке деталей и улучшению рассеивающей способности электролитов.

Из-за повышенной кроющей способности и возможности работать при низкой плотности тока электролит № 2 находит более широкое промышленное применение. В качестве анодов в указанных электролитах применяют пластины из чистого свинца. Однако более распространены аноды из свинцового сплава ССу-1, содержащего 3,8—6 % сурьмы, сплавов свинец—олово или свинец—олово—сурьма. Такие аноды более химически стойкие и прочнее, чем аноды из чистого свинца.

Продолжительность хромирования для получения покрытий толщиной 1 мкм приведена в табл. 48.

48. Зависимость продолжительности хромирования при получении толщины 1 мкм от плотности тока и выхода по току

Плотность тока, А/дм²	Продолжительность хромирования (мин) при выходе по току, %						
	8	10	12	14	16	18	20
10	16,50	13,20	11,00	9,44	8,25	7,34	6,60
20	8,25	6,60	5,50	4,71	4,12	3,66	3,30
25	6,60	5,28	4,40	3,77	3,30	2,94	2,64
30	5,50	4,40	3,66	3,14	2,75	2,45	2,20
35	4,70	3,78	3,14	2,70	2,35	2,10	1,89
40	4,12	3,30	2,74	2,35	2,06	1,83	1,65
45	3,66	2,93	2,44	2,10	1,83	1,64	1,47
50	3,30	2,64	2,20	1,87	1,65	1,47	1,32

Приготовление электролитов. В рабочей ванне, заполненной на половину объема горячей (60—70 °С) питьевой водой, растворяют при перемешивании расчетное количество хромового ангидрида, доводят объем до рабочего и по плотности раствора определяют концентрацию CrO_3 (табл. 49). Затем добавляют ¾ рассчитанного количества серной кислоты, разливая ее тонкой струей по поверхности электролита. После тщательного перемешивания определяют содержание в электролите серной кислоты. Затем подсчитывают и при необходимости дополнительно вводят недостающее количество компонентов. Для образования трехвалентного хрома электролит прорабатывают током в течение 3—4 ч при температуре 45—50 °С. Проработку ведут, исходя из расчета 6—8 А·ч/л электричества при возможно большей поверхности катода (обычно в 4—6 раз больше поверхности анодов). Об окончании проработки свидетельствует изменение ярко-красного цвета раствора на бордовый с коричневым оттенком, что хорошо заметно на пене, создаваемой пузырьками газов у анода.

49. Зависимость концентрации хромового ангидрида от плотности раствора при 15 °С

Плотность раствора, г/см³	Концентрация CrO_3, г/л	Плотность раствора, г/см³	Концентрация CrO_3, г/л
1,07	100	1,20	286
1,08	114	1,21	301
1,09	129	1,22	316
1,10	143	1,23	330
1,11	157	1,24	345
1,12	171	1,25	360
1,13	185	1,26	375
1,14	200	1,27	390
1,15	215	1,28	406
1,16	229	1,29	422
1,17	243	1,30	438
1,18	257	1,31	455
1,19	272	1,32	468
		1,33	485
		1,35	515

После аналитического определения концентрации трехвалентного хрома в электролит вводят небольшими порциями при перемешивании препарат «Хромин» и производят пробное хромирование.

Эксплуатация электролитов. В процессе хромирования плотность тока поддерживают с точностью ±5 % заданной величины, а температуру — в пределах ±2 °С.

В связи с тем что процесс осаждения хрома происходит с использованием нерастворимых анодов, состав электролитов при электролизе непрерывно изменяется. Поэтому для поддержания постоянной концентрации компонентов электролиты периодически корректируют в соответствии с результатами химических анализов и через каждые 2—3 ч работы добавляют из ванны улавливания недостающий объем воды.

При введении серной кислоты в электролит его тщательно перемешивают и дают отстояться.

Избыток серной кислоты удаляют осаждением ее кашицей углекислого бария при температуре 50—60 °С из расчета 2,2 г на 1 г удаляемой кислоты. Электролит перемешивают, а затем отстаивают в течение суток. Образовавшийся сернокислый барий оседает на дно ванны и не препятствует хромированию.

При накоплении более 10 г/л трехвалентного хрома электролит прорабатывают током при увеличенной анодной и уменьшенной катодной поверхностях.

Во избежание образования на анодах хромовокислого свинца, имеющего высокое электрическое сопротивление, во время перерывов в работе их извлекают из ванны и хранят в воде. Периодически аноды чистят либо механически, либо химически — путем обработки в растворе, содержащем 100 г/л сегнетовой соли и 80 г/л едкого натра.

Основные неполадки. Причины их возникновения при работе электролитов хромирования приведены в табл. 39 и 50.

50. Основные специфические неполадки при эксплуатации электролитов хромирования

Неполадки	Причина	Способ устранения
Хром не осаждается на всей или части поверхности	Недостаточный контакт детали с подвеской	Улучшить контактирование детали с подвеской
	Малая плотность тока (меньше нижнего рекомендуемого предела)	Увеличить плотность тока до рекомендуемой
	Завышенное содержание серной кислоты в электролите	Снизить концентрацию серной кислоты до рекомендуемой
	Значительные загрязнения электролита азотной кислотой или ее солями	Осадить серную кислоту солями бария и проработать электролит при высокой плотности тока в течение 4—5 ч
	Поверхность анодов покрыта толстым слоем хромовокислого свинца	Очистить аноды от налета
Ухудшение кроющей способности и постепенное полное прекращение осаждения хрома, наличие слизистого налета на свинцовой футеровке ванны	Загрязнение электролита азотной кислотой или ее солями	Осадить серную кислоту солями бария и проработать электролит при высокой плотности тока 4—5 ч (а иногда и 1—2 суток). При значительном загрязнении азотной кислотой заменить электролит

Продолжение табл. 50

Неполадки	Причина	Способ устранения
Хром не осаждается у отверстий детали	Отвод тока на неизолированные внутренние поверхности отверстий	Закрыть отверстия металлическими или неметаллическими пробками, стойкими к электролиту
	Недостаточная плотность тока	Повысить плотность тока
	Завышенное содержание серной кислоты в электролите	Уменьшить концентрацию серной кислоты до нижнего рекомендуемого ее предела (0,6—0,9% от концентрации хромового ангидрида)
	Завышенное содержание трехвалентного хрома или железа в электролите	Проработать электролит при увеличенной (в 2—30 раз) анодной и уменьшенной катодной поверхностях или частично его заменить
Хром не осаждается в незначительных углублениях	Избыток серной кислоты в электролите	Осадить избыток серной кислоты углекислым барием до содержания 0,6—0,9% от хромового ангидрида
	Недостаточная плотность тока	Повысить плотность тока
	Наличие в электролите более 8 г/л железа	Произвести частичную замену электролита
	Завышенное содержание трехвалентного хрома в электролите	Проработать электролит при увеличенной (в 2—30 раз) анодной и уменьшенной катодной поверхностях
Хром не осаждается в углублениях	Недостаточная для данного рельефа кроющая способность электролита	Дать «толчок» тока перед хромированием, применить дополнительный анод
Отслаивание покрытия от подслоя	Недостаточная активация подслоя	Улучшить качество активации поверхности подслоя перед хромированием
	Недостаточное прогревание массивной детали	Прогреть деталь перед хромированием в теплой (50—60 °С) воде

Продолжение табл. 50

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Резкое изменение температуры электролита (добавление холодной воды) или плотности тока	Соблюдать рекомендуемый режим электролиза
Грубая крупнокристаллическая структура осадка на выступах и кромках детали	Недостаток хромового ангидрида в электролите	Откорректировать состав электролита
	Отсутствие трехвалентного хрома в электролите при предельно высоком содержании серной кислоты	Проработать электролит при большой поверхности катода
Коричневые пятна на поверхности детали	Недостаток серной кислоты в электролите	Откорректировать состав электролита
	Избыток трехвалентного хрома	Проработать электролит при анодной поверхности, в 2—30 раз большей, чем катодная
	Повышенное содержание железа (свыше 8 г/л)	Произвести частичную замену электролита
Серое покрытие	Повышенное содержание в электролите трехвалентного хрома	Проработать электролит при большой анодной поверхности
	Значительное загрязнение электролита железом или медью	Полностью или частично заменить электролит
	Низкая температура электролита	Нагреть электролит до рабочей температуры
	Наличие в электролите продуктов разрушения недостаточно стойких материалов	Проработать электролит при возможно большей поверхности анодов и высокой температуре
Низкая скорость осаждения	Завышена температура электролита	Охладить электролит до рецептурной температуры
	Существенно занижено или завышено содержание серной кислоты	Откорректировать состав электролита в соответствии с результатами химического анализа

Продолжение табл. 50

Неполадки	Причина	Способ устранения
	Ошибка в расчете силы тока	Проверить и отрегулировать электрический режим ванны
	Недостаточный контакт детали с приспособлением или приспособления со штангой	Устранить неисправность в контактных соединениях
	Нерациональное расположение анодов или недостаточная их очистка	Очистить аноды и соответственно расположить их по отношению к детали
	Загрязнение электролита азотной кислотой или ее солями (>1 г/л)	Осадить серную кислоту солями бария и проработать электролит при высокой плотности тока в течение 4—5 ч
Крупный питтинг хромового покрытия	Задержка пузырьков водорода на нижней поверхности детали	Изменить расположение детали на подвеске или периодически поворачивать ее в процессе электролиза
	Загрязнение электролита механическими примесями	Очистить электролит декантированием
Повышенное напряжение на ванне, колебание силы тока в процессе электролиза	Поверхность анодов покрыта толстым слоем хромовокислого свинца	Очистить аноды от налета
	Завышенное содержание в электролите трехвалентного хрома и (или) железа и пониженное — хромового ангидрида	Откорректировать состав электролита
	Недостаточное контактирование анодов с анодными штангами и подвесок с катодной штангой	Устранить неисправность в контактных соединениях
	Недостаток серной кислоты в электролите	Откорректировать состав электролита, исходя из результатов химического анализа

Продолжение табл. 50

Неполадки	Причина	Способ устранения
Молочный хром на всей поверхности или на участках с пониженной плотностью тока	Недостаточная плотность тока или завышенная температура электролита	Откорректировать режим хромирования в соответствии с интервалом образования блестящих осадков электролита
Быстрое увеличение концентрации трехвалентного хрома	Нарушено соотношение величин анодной и катодной поверхностей	Увеличить анодную или уменьшить катодную поверхность
Серый цвет покрытия на нижних участках поверхности подвески	Малое расстояние между деталями и дном ванны	Изменить расположение деталей на подвеске или подвески в ванне
	Недостаточная длина анодов	Завесить аноды достаточной длины
Серый цвет покрытия на верхних участках поверхности подвески	Малое расстояние между деталями и поверхностью электролита	Изменить расположение деталей или повысить уровень электролита в ванне
Радужные оттенки покрытия	Недостаток серной кислоты в электролите	Добавить серную кислоту в соответствии с данными химического анализа
Неравномерный блеск покрытия	Пониженная температура электролита при высокой плотности тока	Проверить и повысить температуру электролита или снизить плотность тока

Нанесение покрытий насыпью на детали из пластмасс

Насыпью покрывают детали из пластмасс, максимальный размер которых не превышает 25—30 мм (кнопки управления, пуговицы, украшения, значки и т. д.). Особенности обработки их по сравнению с металлическими состоят в следующем:

а) плотность пластмассы (обычно АБС-2020) меньше плотности используемых электролитов, вследствие чего обрабатываемые детали всплывают. При этом возникают трудности, связанные с контактированием их с катодными токоподводами и друг с другом. По мере осаждения покрытия плотность деталей возрастает и становится почти такой же, как и у электролита. В момент равенства этих показателей детали находятся под нулевой подъемной си-

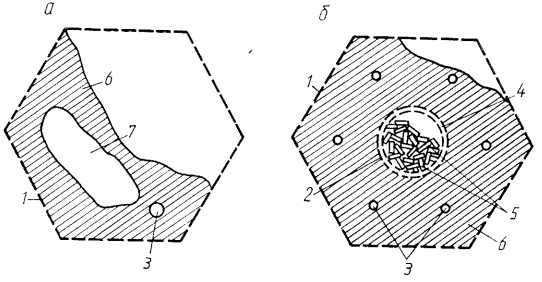


Рис. 30. Схема электрохимического нанесения покрытий насыпью на детали из пластмасс:

а—в барабане, применяемом для нанесения покрытий на металлические детали; **б**—в барабане специальной конструкции; **1**—перфорированный кожух; **2**—сменная перфорированная труба; **3**—токоподводы; **4**—сменный перфорированный цилиндр из титана; **5**—дополнительный анод; **6**—зона, в которой детали участвуют в процессе нанесения покрытия; **7**—зона, в которой детали не участвуют в процессе получения покрытия

лой и подвод тока к ним еще более затрудняется. Некоторые из деталей, потеряв контакт, становятся биполярными, что способствует растворению на отдельных участках поверхности уже нанесенного покрытия;

б) при использовании барабана (обычно применяемого для нанесения покрытий на металлические детали) неравномерно распределяется электрический ток (рис. 30, *а*): на детали, находящиеся в наружных слоях загруженной партии, воздействует почти весь ток, а до нижних он не доходит. Это также усиливает растворение покрытия вследствие биполярного эффекта;

в) из-за ограниченной электропроводности подслоя химически осажденного металла и его легкой повреждаемости он может перегреваться, перегорать или растворяться в электролите. Для предотвращения этих явлений в начале процесса плотность тока должна быть низкой (порядка 0,1—0,3 А/дм^2), что, в свою очередь, приводит к незначительному увеличению толщины покрытия и обусловливает возможность растворения химически осажденного подслоя.

Исходя из этого нанесение покрытий насыпью производят в барабанах специальной конструкции (рис. 30, *б*), в которых отрицательное влияние ряда факторов в значительной мере устраняется.

Барабан представляет собой полый перфорированный

шести- или восьмигранный кожух из электронепроводного материала (чаще всего полипропилена, оргстекла, винипласта). Из него же изготовлена перфорированная труба, находящаяся в центре барабана. Внутри трубы размещают дополнительный анод, а пространство между трубой и гранями кожуха загружают деталями. При работе барабана эти детали оказываются под воздействием электрического тока от внешних и внутренних анодов, что значительно увеличивает площадь поверхности, участвующей в процессе покрытия, и позволяет вести электролиз при большей плотности тока, не изменяя при этом напряжения источника постоянного тока.

Катодный ток подводят к деталям через контактные стержни, размещенные там же, где и детали. Вращаясь, стержни соприкасаются с плавающими в электролите деталями, а те, в свою очередь,—с другими, и таким образом осуществляется контактирование нескольких слоев деталей. При этом они перемещаются относительно друг друга. Часть их отделяется от одного и сразу же попадает под воздействие тока от другого контактного стержня и т. д.

Частота вращения барабана 2—5 мин$^{-1}$, загрузка его деталями—70—80 % полезного объема. Величина перфорации кожуха—не менее 25 %. Для регулирования количества загружаемых в барабан деталей (что важно для обеспечения максимального перемешивания и контактирования) его снабжают комплектом сменных перфорированных труб.

В качестве электропроводного подслоя на обрабатываемых деталях используют химический никель, который обладает значительной твердостью, устойчивостью к механическим повреждениям и химическому воздействию электролита. Кроме того, он не очень быстро растворяется при появлении биполярного эффекта, а при растворении не выводит из строя электролит никелирования.

Технологический процесс нанесения покрытий насыпью чаще всего предусматривает применение полностью никелевой системы (преимущественно Хим.Н.Н3.м.Н6.б, реже—Хим.Н.Н3.м.Н6.б.Н.ч.мп), но распространены и системы Хим.Н.Н3.м.М6.б.окс.ч.мп, Хим.Н.М9.б.Н.ч.мп, Хим.Н.Н3.м.М6.б.Н.ч.мп и др. (см. рис. 31).

Промышленная схема технологического процесса получения покрытия системы Хим.Н.Н3.м.Н6.б. на деталях из пластика АБС-2020 включает в основном следующие операции:

а) подготовку поверхности—травление в растворе № 1 (см. табл. 13), улавливание, обезвреживание (см. табл. 15), двухкаскадная промывка в холодной проточной воде, контроль качества подготовки поверхности;

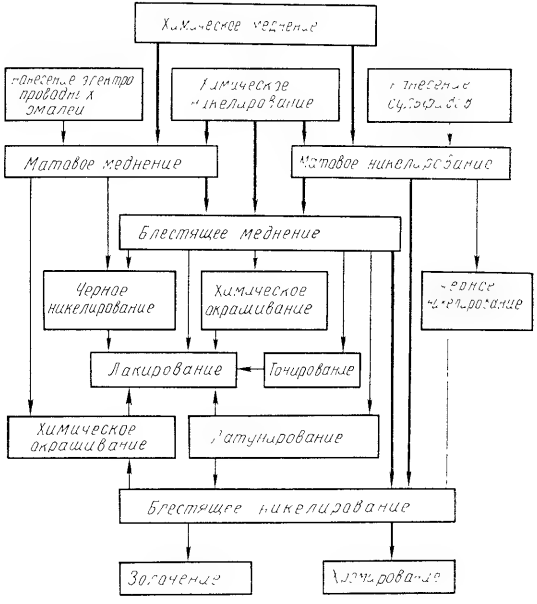


Рис. 31. Схема нанесения защитно-декоративных покрытий на диэлектрики (толстыми линиями показаны наиболее употребительные варианты покрытий)

б) получение электропроводного подслоя — обезвреживание в растворе № 4 (см. табл. 15), активирование в коллоидном растворе (см. табл. 19), улавливание, промывка в холодной проточной воде, акселерация (см. табл. 20), промывка в проточной холодной воде, химическое никелирование (см. табл. 22), промывка в холодной проточной воде, контроль качества подслоя;

в) нанесение гальванических покрытий — активация в 20 %-й серной кислоте, промывка в холодной проточной воде, матовое никелирование (см. табл. 44), блестящее никелирование (см. табл. 44), улавливание, промывка в холодной проточной воде, пассивирование в растворе гидроокиси натрия, промывка в холодной проточной воде, нейтрализация в растворе соляной кислоты, промывка в холодной проточной и обессоленной воде, сушка, контроль качества покрытия.

Для нанесения первого гальванического слоя чаще всего применяют электролит никелирования № 3, иногда № 1 (см. табл. 44), дающие ненапряженные эластичные матовые осадки. Блестящие слои никеля получают из электролитов № 6 и 7 (см. табл. 44), которые являются менее чувствительными к загрязнениям, чем другие, и способствуют получению наиболее эластичных блестящих осадков. Причем более производительным является электролит № 7. Он позволяет получить качественные покрытия при плотности тока до 1,2 А/дм² (электролит № 6 — только до 0,6 А/дм²).

Блестящую медь получают из электролита № 5 (см. табл. 40). При этом плотность тока должна быть 0,8—1,5 А/дм².

Следует отметить, что прочность сцепления покрытия, нанесенного насыпью, несколько больше, чем полученного на подвеске, что дает возможность, не изменяя эксплуатационных свойств, снизить его толщину.

Основные неполадки, свойственные и процессам нанесения гальванических покрытий на пластмассовые детали насыпью, приведены в табл. 39, а также в табл. 42, 43 и 46.

При нанесении покрытий насыпью значительно сокращаются трудозатраты за счет ликвидации операций монтажа и демонтажа деталей, резко повышается производительность процесса при одновременном сохранении (а иногда и улучшении) качества получаемых покрытий.

Этот метод широко применяют в легкой промышленности при отделке разнообразных пуговиц, украшений, пряжек и другой фурнитуры.

Исправление брака. Дефектные хромовые покрытия на диэлектриках снимают в соляной кислоте, разбавленной в соотношении 1:1, до прекращения выделения водорода.

Никель и медь удаляют в азотной (1:1) кислоте. Для этого детали после снятия хрома (при двух- или трехслойном покрытии) помещают (без промывки) в раствор азотной кислоты. После прекращения газовыделения детали промывают в холодной проточной воде и, если поверхность их не перетравлена, повторно наносят покрытия. При травлении таких деталей продолжительность обработки сокращают на 50 %.

Перетравленные изделия из пластмассы дробят и используют для изготовления менее ответственных деталей.

На детали, изготовленные из вторичного сырья, как правило, не наносят гальванические покрытия.

ОБОРУДОВАНИЕ

Для промышленного нанесения химико-гальванических покрытий на диэлектрики в большинстве случаев применяют такое же оборудование (автоматические или механизированные линии, ванны и др.), как и при химическом и электрохимическом получении покрытий на металлах. При этом основное оборудование — ванны изготовляют из химически стойких материалов, таких, как полипропилен, винипласт, полиэтилен, оргстекло, керамика, стекло, фарфор, коррозионностойкие стали, титан, фторопласт и др. Во многих случаях пользуются стальными ваннами, футерованными этими же материалами или поливинилхлоридным пластикатом, резиной, фторопластовым и иными покрытиями. Ванны обезжиривания в щелочных растворах изготовляют из обычных низкоуглеродистых сталей, а ванны травления в хромовокислых растворах — из углеродистых или коррозионно-стойких сталей, футерованных преимущественно свинцом. Для нагрева ванн чаще всего используют электрические или паровые нагреватели в корпусах из фарфора, титана, фторопласта. Другие конструктивные элементы или приспособления, погружаемые в растворы (электролиты), производят из тех же материалов, что и ванны.

Оборудование для получения покрытий на диэлектриках часто снабжают аппаратурой для регулирования температуры нагрева растворов с точностью ±2 °С, устройствами для их перемешивания сжатым воздухом или механическими мешалками, фильтровальными установками производительностью 2—3 объема в час и др. В некоторых случаях применяют и более сложную аппаратуру для автоматического корректирования значения pH и состава раствора, регулирования плотности тока, продолжительности обработки и получения заданной толщины покрытия.

Выбор технологического оборудования зависит от материала, габаритов и геометрической формы деталей, системы и назначения покрытия, а также производственной программы.

Обычно крупногабаритные детали как на химической, так и электрохимической стадиях нанесения покрытий обрабатывают на подвесках. Детали средних размеров (максимальный габарит 30—50 мм) на химической стадии обрабатывают насыпью (в барабанах, колоколах или корзинах), электрохимической — на подвесках, а мелкие на всех стадиях — насыпью. Специфика нанесения гальванических покрытий на диэлектрики описана ранее (см. с. 104 и 139).

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЯ

В технологических процессах получения покрытий наиболее часто контролируют качество подготовки поверхности полученного электропроводного подслоя и всего покрытия.

Контроль качества подготовки поверхности производят, как правило, в процессе или по окончании промывки после травления или обезвреживания. Критериями качественного выполнения операций являются равномерность матовости и смачивания поверхности водой, а также достижение максимальной прочности сцепления с покрытием. О качестве подготовки поверхности свидетельствует и равномерное окрашивание ее при погружении в раствор красителя, например метиленового синего, и др. (см. с. 40).

Качество электропроводного подслоя чаще всего оценивают визуально — по сплошности и цвету покрытия, отсутствию поверхностных дефектов. Иногда контролируют электропроводность, толщину подслоя и другие показатели. Качество неметаллического электропроводного подслоя часто определяют и по продолжительности получения катодным восстановлением сплошного покрытия.

После нанесения защитно-декоративных гальванических покрытий чаще всего проверяют их внешний вид, прочность сцепления с основой, стойкость к перепаду температуры и общую толщину, а в случае необходимости — и толщину отдельных слоев и пористость. У специальных покрытий (в зависимости от назначения) контролируют электросопротивление, отражательные или защитные свойства, способность к пайке и другие показатели.

Для выявления дефектов поверхности детали осматривают с целью обнаружения: наростов (дендритов) на острых кромках и углах деталей, шероховатости покрытия, включения инородных частиц, местного отслаивания покрытия (вздутия), непокрытых участков, питтинга, «подгара» (при повышенной плотности тока), пятнистости, разнотонности, потускнения и т. п. В зависимости от назначения могут быть допустимы те или иные дефекты покрытия. В отдельных случаях для контроля внешнего вида покрытий применяют оптические приборы.

Прочность сцепления покрытия с основой контролиру-

6 Зак. 1166

ют по качеству согласно ГОСТ 9.302—79. Количественно этот показатель измеряется одним из способов, описанных на с. 18.

Стойкость к перепаду температуры устанавливается с помощью разных методик, основанных на определении количества циклов последовательной обработки деталей в горячей и холодной средах до начала разрушения покрытия. Наиболее распространенной является методика, применяемая для разнообразной фурнитуры и деталей бытового назначения. В соответствии с ней детали выдерживают в течение 15 мин сначала в горячей (70—75 °С), а затем в холодной (10—12 °С) воде. В приборостроении, радио- и электротехнической промышленности и других отраслях детали испытывают в более жестких условиях. Так, например, в автомобилестроении распространена методика, по которой детали выдерживают в течение 1 ч при 85 °С, 15 мин—при комнатной температуре, затем 1 ч—при —40 °С и снова 15 мин—при комнатной температуре. Покрытия считают качественными, если после трехкратных испытаний не обнаружено пузырей, трещин, отслаивания, шелушения и других дефектов.

Для определения толщины покрытия или отдельных его слоев применяют химические и физические способы, регламентированные ГОСТ 9.302—79.

Качество выполнения отдельных операций технологического процесса нанесения химико-гальванических покрытий на диэлектрики рассмотрено в соответствующих разделах.

При химико-гальваническом нанесении покрытий на диэлектрики в заводских условиях должны соблюдаться общие для гальванотехники требования производственной санитарии и техники безопасности.

ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные материалы (кислоты, щелочи, соли), используемые при химико-гальваническом и лакокрасочно-гальваническом способах нанесения покрытий, приведены в табл. 51, аноды—в табл. 52, вспомогательные материалы—в табл. 53, растворители—в табл. 54.

51. Основные материалы, применяемые при нанесении покрытий

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Аммиак водный $NH_3 \cdot H_2O$. ГОСТ 3760—79, ч. Бесцветная прозрачная жидкость с резким характерным запахом. Плотность — 0,901—0,907 г/см³. Тара — склянки или бутыли стеклянные с притертой пробкой	Молекулярная масса—17,03. Массовая доля основного вещества — не менее 25% (чаще всего 25—27%)	Комплексообразователь ионов серебра, компонент растворов сорбции, активирования, химического никелирования
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$. ГОСТ 3769—78, ч. Бесцветное кристаллическое вещество. Растворимость — 76,9 г в 100 г воды при 20 °С. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки	Молекулярная масса—132,19. Массовая доля основного вещества — не менее 98%. Вредные примеси отсутствуют	Комплексообразователь аммиачных растворов химического никелирования
Аммоний фтористый кислый $NH_4F \cdot HF$. ГОСТ 9546—75, ч. Бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде; разъедает стекло. Тара — банки полиэтиленовые или пропиленовые вместимостью до 1 кг	Молекулярная масса — 57,04. Массовая доля основного вещества — не менее 98 %. Вредные примеси отсутствуют	Компонент растворов акселерации
Аммоний хлористый NH_4Cl. ГОСТ 3773—72, ч. Белый мелкокристаллический порошок, растворимый в воде. Тара — банки стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые, мешки и пакеты из полиэтиленовой или фторопластовой пленки	Молекулярная масса — 53,49. Массовая доля основного вещества—не менее 98,5%. Вредные примеси отсутствуют	Комплексообразователь аммиачных растворов химического никелирования
Ангидрид хромовый CrO_3. ГОСТ 2548—77, технический, I сорт. Чешуйки в виде небольших пластинок или гранул малиново-красного цвета толщиной не более 3 мм; гигроскопичен, сильно ядовит. Растворимость в воде	Молекулярная масса— 99,99. Массовая доля основного вещества — не менее 99,5%. Примеси: SO_4^{2-} — не более 0,10%, нерастворимые в воде вещества — не более 0,03%	Основной компонент растворов травления и электролитов хромирования

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав примеси	Назначение
при 20 °С—625 г/л. Тара — стальные герметически закрытые барабаны для химических продуктов емкостью 50 и 100 л		
1,4-бутиндиол $C_4H_6O_2$. ТУ 64-5-52—79, технический 25—30%-й водный раствор светло-коричневого цвета. Смешивается с водой во всех соотношениях	Молекулярная масса — 86,09. Массовая доля основного вещества—не менее 25%	Основная блескообразующая и выравнивающая добавка электролитов никелирования
Венская известь. Рыхлые комки белого цвета, состоящие из смеси негашеной извести и жженой магнезии. Тара — железные банки	Массовая доля основных веществ — не менее 97%	Обезжиривающее средство
Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. ГОСТ 8433—81. Маслоподобная жидкость или паста от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Тара — стальные бочки емкостью 100—275 л, стальные железнодорожные цистерны или стальные контейнеры	Продукты обработки смеси моно- и диалкил-фенолов окисью этилена. Массовая доля основного вещества, %, не менее: ОП-7—88, ОП-10—80	Эмульгатор в растворах обезжиривания
Вещество жидкое моющее «Прогресс». ТУ 38-10719—77. Жидкость от светло-желтого до янтарного цвета с pH=7,5—9,0. Тара — стеклянные или полиэтиленовые бутыли, флаконы, а также стальные бочки и цистерны	Массовая доля поверхностно-активного вещества (смеси вторичных алкилсульфатов натрия) в марках: 20—20±1,0%; 30—30±1,0 %. Неактивные примеси, %: сульфат натрия —4—6, несульфированные углеводороды—1, изопропиловый спирт — 3,5	Эмульгатор в растворах обезжиривания, антипиттинговая добавка электролитов никелирования
Вода дистиллированная. ГОСТ 6709—72. Прозрачная бесцветная жидкость, не имеющая запаха. Показатели качества:	Молекулярная масса — 18,015. Примеси, мг/л, не более: NH_4^+ —0,02; NO_3^-—0,2; SO_4^{2-}—0,5; Cl —0,02;	Окончательная промывка деталей и приготовление растворов и электролитов

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
pH=5,4—6,6; удельная электрическая проводимость при 20 °С — не более $5 \cdot 10^{-4}$ См/м	Fe—0,05; Cu—0,02; Pb—0,05; Zn—0,05; Ca—0,8; остаток после выпаривания—5; остаток после прокаливания—1	
Вода обессоленная. Прозрачная бесцветная жидкость, не имеющая запаха. Плотность при 4 °С—1,0 г/см³. Показатели качества: электропроводность — до 50 мкСм/см, жесткость — не более 1,8 мг-экв/л	Молекулярная масса —18,015	Окончательная промывка деталей, приготовление растворов и электролитов
Вода питьевая. ГОСТ 2874—82. Показатели качества: pH=6,0—9,0; запах при 20 °С и нагревании до 60 °С—не более 2 баллов; привкус при 20° С — не более 2 баллов; цветность по платино-кобальтовой или имитирующей шкале — не более 20°; мутность по стандартной шкале — не более 1,5 мг/л, общая жесткость — не более 7,0 мг-экв/л	Молекулярная масса—18,015. Примеси, мг/л, не более: сухой остаток—1000; Cl^-—350; SO_4^{2-}—500; Fe^{2+}, Fe^{3+}—0,3; Mn^{2+}—0,1; Cu^{2+}—1,0; Zn^{2+}—5,0; полифосфаты остаточные (PO_4^{3-})—3,5	Промывка деталей, приготовление растворов и электролитов
Глюкоза $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. ГОСТ 975—75. Белый кристаллический порошок, сладкий, без посторонних привкуса и запаха, легко растворим в воде. Тара — тканевые мешки с бумажными или полиэтиленовыми вкладышами вместимостью 50 кг, тканевые или бумажные пакеты или коробки — до 1 кг	Молекулярная масса—198,17. Массовая доля примесей, %, не более: влага—9; железо (в пересчете на сухое вещество)—0,003	Восстановитель в растворах химического серебрения
Добавка блескообразующая Б-72-11. ТУ 6-09-4794—79. Однородная темно-синяя легкоподвижная жидкость. Ин-	Водный сернокислый раствор органических веществ	Блескообразователь электролитов кислого меднения

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
тервал блескообразующего действия — 1—11 А/дм². Отражающая способность покрытий при толщине 20 мкм—не менее 90 %. Выравнивающая способность при толщине 20 мкм—не менее 80 %. Внутренние напряжения покрытий — не более 35,0 МПа. Расход добавки на 1000 А·ч — 0,3—0,35 л. Тара — полиэтиленовые бочки емкостью 60 л. Импортируется из НРБ		
Добавка ЛТИ $C_{12}H_8O_6 \cdot S_4Na_2$. ТУ 107-АУЭО. 028. 010—81. Порошок от светло-песочного до темно-коричневого цвета, без запаха, хорошо растворим в воде и слабо растворим в спирте, ацетоне и диметилформамиде; при 80 °С разлагается без выделения дыма. Тара — полиэтиленовые мешки вместимостью 1 кг	Динатриевая соль 4,4-дитиобисбензолсульфокислоты. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества—1,5; NaCl—35; влага—5	Блескообразователь электролитов кислого меднения
Железо (II) сернокислое $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. ГОСТ 4148—78, ч. Зеленовато-голубые кристаллы, растворимые в воде и нерастворимые в спирте. Тара — полиэтиленовые мешки, помещаемые в фанерные или картонные барабаны вместимостью не более 45 кг	Молекулярная масса —278,01. Массовая доля основного вещества —не менее 98%	Компонент растворов обезвреживания
Известь строительная гидратная. ГОСТ 9179—77, I сорт. Порошок, получаемый гашением кальциевой, магнезиальной и доломитовой известн. Тара — бумажные мешки	Массовая доля активных CaO+MgO—не менее 67%. Примеси, %, не более: CO_2 (без добавок)—3, влага—5	Обезжиривающее средство, заменяющее венскую известь

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Йод J_2. ГОСТ 4159—79, ч. Сухие тяжелые фиолетово-черные с металлическим блеском пластинки или кусочки. Плотность — 4,94 г/см³. Тара —банки с полнэтиленовыми вкладышами, стеклянные банки	Молекулярная масса —253,81. Массовая доля основного вещества—не менее 99,5%	Компонент раствора восстановителя при химическом серебрении
Калий железистосинеродистый $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. ГОСТ 4207—75, ч. Кристаллы лимонно-желтого цвета, растворимость в воде при 20 °С — 220 г/л. Плотность — 1,93 г/см³. Тара — стеклянные банки вместимостью не более 3 кг	Молекулярная масса—422,41. Содержание основного вещества — не менее 98%. Вредные примеси отсутствуют	Стабилизатор в растворах химического меднения
Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. ГОСТ 5845—79, ч. Бесцветный прозрачный кристаллический порошок. Плотность — 1,79 г/см³. Растворимость в воде при 25° С — 660 г/л. Тара — стеклянные или полиэтиленовые банки	Молекулярная масса—282,21. Массовая доля основного вещества — не менее 99%. Вредные примеси отсутствуют	Комплексообразователь растворов химического меднения, восстановитель ионов серебра в растворах химического серебрения
Калий пирофосфорнокислый $K_4P_2O_7$. ТУ 6-25-50—81, технический. Тонкодисперсный порошок или куски белого цвета, хорошо растворимый в воде, гигроскопичен, не горюч. По степени воздействия на организм человека относится к вредным веществам II класса опасности. Тара — полиэтиленовые мешки или полиэтиленовые мешки-вкладыши, помещенные в бумажные мешки вместимостью не более 30 кг	Молекулярная масса —330,333. Массовая доля основного вещества — не менее 94%. Прнмеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества — 0,01; SO_4^{2-}—0,0005; Cl^-—0,04; Fe—0,008; Pb—0,001; As—0,005; ортофосфаты (в пересчете на P_2O_5)—2,0	Комплексообразователь электролитов меднения

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Калий хлористый KCl. ГОСТ 4234—77, ч. Бесцветное кристаллическое вещество. Растворимость —34,7 г в 100 г воды при 20 °С. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки, полиэтиленовые пакеты или мешки	Молекулярная масса—74,54. Массовая доля основного вещества — не менее 99,8%. Вредные примеси отсутствуют	Компонент коллоидных растворов активирования
Калий цианистый KCN. ГОСТ 8465—79, технический. Белые или слабо окрашенные кристаллы. Плотность — 1,52 г/см³. Растворимость — 71,6 г в 100 г воды при 25 °С. Чрезвычайно ядовит. Тара — стальные герметически закрытые барабаны емкостью от 10 до 100 л	Молекулярная масса —65,119. Массовая доля основного вещества, %, не менее: I сорт—94, высший сорт—97. Примеси, %, не более: K_2CO_3—0,8; KOH—0,7; влага 1,5	Стабилизатор растворов химического меднения
Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$. ГОСТ 2652—78, технический. Оранжево-красное кристаллическое вещество. Растворимость — 12,3 г в 100 г воды при 20 °С. Сильный окислитель, ядовит. Тара — стальные барабаны объемом 50 и 100 л, полиэтиленовые мешки, вложенные в многослойные бумажные ламинированные мешки вместимостью не более 50 кг	Молекулярная масса—294,16. Массовая доля основного вещества — не менее 99,7%	Компонент растворов травления
Калия гидроокись KOH. ГОСТ 24633—80 (СТ СЭВ 1439—78). Белые чешуйки, гранулы чечевицеобразной формы или куски с кристаллической структурой на изломе. Гигроскопичен, растворимость в воде при 0 °С —953 г/л. Плотность — 2,12 г/см³. Тара — банки	Молекулярная масса—56,11. Массовая доля основного вещества — не менее 84,5%. Примеси: K_2CO_3—не более 1,5%	Щелочесодержащий компонент растворов химического серебрения

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назиачение
полиэтиленовые или пропиленовые с химически стойким вкладышем		
Кислота борная H_3BO_3 техническая, I сорт. Мелкий кристаллический сыпучий порошок белого цвета с растворимостью в воде при 15—20 °С до 40 г/л. Плотность — 1,46 г/см³. Тара — бумажные или полиэтиленовые мешки вместимостью 25 —50 кг	Молекулярная масса—61,83. Массовая доля основного вещества — не менее 99,6%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества —0,01; SO_4^{2-}—0,2; Fe—0,002; Pb—0,001	Компонент электролитов никелирования
Кислота лимонная $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$. ГОСТ 3652—69 (СТ СЭВ 394—76), ч. Бесцветные кристаллы или белый порошок, легкорастворимый в воде и этиловом спирте. Тара — банки стеклянные или полиэтиленовые	Молекулярная масса—210,14. Массовая доля основного вещества—не менее 99%	Восстановитель в растворах химического серебрения
Кислота ортофосфориая термическая. ГОСТ 10678—76, техническая, I сорт. Бесцветная или со слабо-желтым оттенком жидкость в слое 15 —20 мм при рассматривании на белом фоне. Тара — стеклянные или полиэтиленовые бутыли и канистры, специальные стальные железнодорожные цистерны, специальные пластмассовые контейнеры объемом 0,7 м³	Молекулярная масса—97,998. Массовая доля основного вещества — не менее 73%	Компонент растворов травления полимеров
Кислота серная H_2SO_4. ГОСТ 4204—77, ч. Вязкая бесцветная жидкость, растворимая в воде с выделением большого количества тепла. Плотность при 20 °С — 1,83—1,835 г/см³. Тара — стеклянные бутыли	Молекулярная масса—98,07. Массовая доля основного вещества — 93,56 — 95,6%. Вредные примеси отсутствуют	Компонент восстановительного раствора химического серебрения, растворов активирования, электролитов меднения, никелирования, хромирования и др.

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Кислота серная H_2SO_4 аккумуляторная. Вязкая бесцветная жидкость, растворимая в воде с выделением большого количества тепла. Транспортируют в железнодорожных цистернах из кислотостойкой стали, в контейнерах из кислотостойкой стали или в стеклянных бутылях	Молекулярная масса—98,07. Массовая доля основного вещества—92—94%. Примеси в кислоте II сорта, %, не более: Fe—0,012; Cu —0,01; тяжелые металлы в пересчете на Pb—0,01; As—0,0001; Cl^-—0,0005; Mn—0,0005	Компонент растворов травления, обезвреживания и электролитов меднения
Кислота серная H_2SO_4. ГОСТ 2184—77, техническая, I сорт. Маслянистая жидкость без механических примесей. Транспортируют в железнодорожных стальных сернокислотных цистернах, бочках, контейнерах	Молекулярная масса—98,07. Массовая доля основного вещества — не менее 92,5%. Примеси железа — не более 0,1%	Компонент растворов травления
Кислота соляная HCl. ГОСТ 3118—77, ч. Бесцветная жидкость с резким запахом, дымит на воздухе, смешивается с водой, бензолом, эфиром. Плотность при 20 °С—1,17—1,19 г/см³. Тара — стеклянные или полиэтиленовые бутыли	Молекулярная масса — 36,46. Массовая доля основного вещества—35—38%	Компонент растворов сенсибилизации, активирования и акселерации
Кислота соляная синтетическая HCl. ГОСТ 857—78, техническая, марка А. Прозрачная бесцветная или бледно-желтая жидкость с резким запахом, негорючая и невзрывоопасная, относится к веществам III класса опасности по ГОСТ 12.1.007—76. Плотность—не менее 1,174 г/см³. Тара — гуммированные железнодорожные цистерны и контейнеры, полиэтиленовые бочки или стеклянные бутыли	Молекулярная масса—36,46. Массовая доля основного вещества—35—38%. Примеси, %, не более: Fe—0,003; SO_4^{2-}—0,002; Cl_2—0,002; As—0,0001; Hg —0,0004	Компонент растворов травления ферритовых материалов, растворов обезвреживания и сорбции

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Кислота уксусная CH_3COOH. ГОСТ 19814—74, I сорт. Бесцветная прозрачная легковоспламеняющаяся жидкость с резким специфическим запахом. Тара — цистерны и бочки из коррозионностойкой стали, стеклянные бутыли емкостью до 20 л	Молекулярная масса—60,05. Массовая доля основного вещества — не менее 99,5%	Компонент растворов кислого химического никелирования
Кислота фтористоводородная HF. ГОСТ 2567—73, техническая. Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом; дымит на воздухе, сильно раздражает дыхательные пути, легко разъедает стекло и другие вещества, содержащие кремний. Относится к веществам I класса опасности по ГОСТ 12.1.007—76. Тара — полиэтиленовые бочки емкостью до 40 л, стальные гуммированные цистерны	Молекулярная масса—20,01. Массовая доля основного вещества — не менее 40 %. Примеси, %, не более: H_2SiF_6—0,02; H_2SO_4—0,02	Компонент растворов травления силикатных материалов
Магний сернокислый $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. ГОСТ 4523 -77, ч. Белый кристаллический порошок, выветривающийся на воздухе. Плотность — 1,68 г/см³. Растворимость в воде — 710 г/л. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки, пакеты и мешки из полиэтиленовой пленки	Молекулярная масса—246,46. Массовая доля основного вещества — не менее 99%. Вредных примесей не содержит	Добавка в электролиты никелирования для увеличения электропроводности, а также для улучшения эластичности покрытий
Медь сернокислая $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. ГОСТ 4165—78, ч. Кристаллическое вещество синего цвета, гигроскопичное,	Молекулярная масса—249,67. Массовая доля основного вещества — не менее 98,5%. Примеси, %,	Металлосодержащий компонент растворов химического меднения и электролитов мед-

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
является ядом средней степени токсичности. Растворимость в воде — 325 г/л при 20 °С. Плотность — 2,3 г/см³. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки, пакеты или мешки из полиэтиленовой пленки	не более: нерастворимые в воде вещества—0,008; Cl^-—0,005; Fe—0,02; SO_4^{2-}—0,20	нения, компонент раствора сорбцин
Монохлорамин Б (хлорбензолсульфамид натрия) $C_6H_5SO_2NClNa \cdot 3H_2O$. ТУ 6-09-3021—81, ч. Белый или слегка желтоватый кристаллический порошок со слабым запахом хлора. При нагревании выше 150 °С разлагается с выделением хлора и хлористого водорода. Тара — непрозрачные стеклянные или полиэтиленовые банки, пакеты или мешки из полиэтиленовой пленки темного цвета	Молекулярная масса—267,66. Массовая доля активного хлора (в пересчете на безводный продукт) — не менее 30%. Массовая доля воды—не более 19%. Щелочность (в пересчете на гидроокись натрия)—не более 0,2%	Блескообразующая добавка электролитов никелирования
Натр едкий NaOH. ГОСТ 2263—79, технический. Плавленая кристаллическая масса (марки ТД, ТХ), чешуйки (ТР, ТХ) или жидкость (РР, РХ, РД). Растворимость в воде при 20 °С — 1070 г/л. Твердый продукт упаковывают в стальные барабаны емкостью 25—180 л или в картонные барабаны (25—100 л) с вкладышами из полиэтиленовой пленки, жидкий заливают в стальные или полиэтиленовые бочки, железнодорожные или автомобильные цистерны	Молекулярная масса—39,997. Массовая доля основного вещества в марках, %, не менее: ТР—98,5; ТХ—96—97; ТД—94; РР—42; РХ—43—45,5; РД—44—46. Примеси, %, не более: кальцинированная сода—2; железо—0,2	Компонент растворов обезжиривания и травления некоторых полимеров
Натриевая соль 5-сульфосалициловой кислоты $C_7H_5O_6SNa \cdot 2H_2O$. ТУ	Молекулярная масса—276,16. Массовая доля основного ве-	Компонент электролита меднения

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
6-09-115—83, ч. Белые кристаллы или белый кристаллический порошок. Тара — банки стеклянные, защищенные полимерной пленкой или алюминиевой фольгой	щества — не менее 99%. Вредные примеси отсутствуют	
Натрий азотистокислый $NaNO_2$. ГОСТ 4197—74, ч. Белые или желтовато-белые кристаллы, расплывающиеся на воздухе, сильно ядовит. Растворимость—82,9 г в 100 г воды при 20 °С. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки, полиэтиленовые мешки	Молекулярная масса—68,995. Массовая доля основного вещества — не менее 98,5 %. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества —0,01; Cl^-—0,01; SO_4^{2-}—0,02; Pb—0,001; Fe—0,001; K—0,01	Стабилизатор растворов химического никелирования
Натрий лимоннокислый трехзамещенный $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$. ГОСТ 22280—76, ч. Белый кристаллический порошок, легкорастворимый в воде и слабо растворимый в спирте. Тара — банки стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые, полиэтиленовые мешки	Молекулярная масса—357,154. Массовая доля основного вещества — не менее 99%. Примесн, %, не более: нерастворимые в воде вещества — 0,005; Cl^-—0,002; SO_4^{2-}—0,004; Fe^{2+}, Fe^{3+}—0,001; Pb^+—0,0005; As — 0,00003; NH_4^+—0,002; PO_4^{3-}—0,002	Комплексообразователь растворов химического никелирования и химического меднения
Натрий сернистый (сульфид натрия) $Na_2S \cdot 9H_2O$. ГОСТ 2053—77, ч. Гигроскопичные бесцветные слабо желтые или серовато окраски кристаллы, окисляющиеся на воздухе, чувствительные к свету. Тара — стеклянные или полиэтиленовые банки вместимостью до 1 кг	Молекулярная масса—240,176. Массовая доля основного вещества — не менее 93%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества — 0,005; вещества, окисляющиеся йодом,—0,4; общий азот — 0,006	Компонент раствора сульфидирования
Натрий сернокислый Na_2SO_4. ГОСТ 6318—77, технический. Порошок или гранулы белого цве-	Молекулярная масса—142,04. Массовая доля основного вещества — не менее	Добавка в электролитах никелирования для увеличения электро-

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
та , допускается серовато-желтый оттенок. Растворимость — 19,2 г в 100 г воды при 20 °С. Упаковка в четырех- или пятислойные непропитанные бумажные мешки вместимостью 40—50 кг	97%. Примеси, %, не более: нерастворимый в воде остаток—1,2; NaCl—1,2; Fe_2O_3—0,03; H_2O—4,0	проводности, а также для улучшения эластичности покрытий
Натрий углекислый Na_2CO_3. ГОСТ 83—79, ч. Бесцветное кристаллическое вещество. Растворимость — 21,8 г в 100 г воды при 20 °С. Тара — банки стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые вместимостью до 3 кг	Молекулярная масса—105,99. Массовая доля основного вещества — не менее 99,8%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества—0,02; SiO_2—0,01; SO_4^{2-}—0,01; Cl^-—0,005; Fe—0,001; Mg—0,02; Pb—0,001	Добавка в растворы химического меднения
Натрий уксуснокислый $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. ГОСТ 199—78, ч. Бесцветные прозрачные кристаллы, растворимые в воде, выветриваются в сухом и расплываются во влажном воздухе. Тара — банки стеклянные или полиэтиленовые вместимостью до 3 кг	Молекулярная масса—136,08. Массовая доля основного вещества — не менее 99%. Вредных примесей не содержит	Компонент кислых растворов химического никелирования
Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$. ГОСТ 200—76, ч. Белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде и спирте, выветривающийся в сухом и гигроскопичный во влажном воздухе. Тара — банки стеклянные вместимостью до 10 кг	Молекулярная масса—105,99. Массовая доля основного вещества—99—103%. Примеси, %, не более: вещества, нерастворимые в воде,— 0,005, фосфиты ($Na_2PO_3 \cdot 5H_2O$)—0,5; SO_4^{2-}—0,04; Cl^-—0,05; Ca—0,02; As—0,00025	Восстановитель растворов химического никелирования, компонент растворов акселерации
Натрий фосфорнокислый двузамещенный $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. ГОСТ 4172—76, ч. Бесцветные прозрачные кристаллы,	Молекулярная масса—358,14. Массовая доля основного вещества — не менее 98%. Примеси, %, не бо-	Компонент электролитов меднения

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
выветривающиеся на сухом воздухе, растворимые в воде. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки	лее: нерастворимые в воде вещества—0,01; SO_4^{2-}—0,001; Cl^-—0,005; Fe—0,002; As—0,0005; Pb—0,0005	
Натрий фосфорнокислый пиро $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$. ГОСТ 342—77, ч. Бесцветные или белые кристаллы, выветривающиеся на воздухе, растворимые в воде. Плотность —1,52 г/см³. Тара—стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки вместимостью до 1 кг	Молекулярная масса—446,04. Массовая доля основного вещества — не менее 98%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества—0,005; Cl^-—0,005; SO_4^{2-}—0,01; Fe—0,0010; Pb—0,0010; As—0,00050; PO_4^{3-}—0,2; Na_2CO_3—0,30	Комплексообразователь электролитов меднения
Натрий хлористый NaCl. ГОСТ 4233—77, ч. Бесцветное кристаллическое вещество. Растворимость — 35,7 г в 100 г воды при 20 °С. Тара — стеклянные или полиэтиленовые банки вместимостью до 3 кг	Молекулярная масса—58,44. Массовая доля основного вещества — не менее 99,8%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества—0,020; SO_4^{2-}—0,010; Ba—0,010; Fe—0,0010; Mg—0,0050; As—0,00010; K—0,020; Ca—0,020	Компонент коллоидных растворов активирования, а также электролитов меднения и никелирования
Натрия бихромат $Na_2Cr_2O_7$. ГОСТ 2651—78, технический. Красные кристаллы. Растворимость—187 г в 100 г воды при 25 °С. Пожаро- и взрывобезопасен, по степени воздействия на организм относится к веществам I класса опасности. Тара — стальные барабаны емкостью 50 и 100 л или бумажные мешки вместимостью не более 50 кг	Молекулярная масса — 261,967. Массовая доля основного вещества — не менее 96,9 %. Примеси, %, не более: SO_4^{2-}—0,5; Cl^-—0,6; нерастворимые в воде вещества—0,05; Fe—0,05	Компонент растворов травления диэлектриков
Натрия бисульфит $NaHSO_3$. ГОСТ 902—76,	Молекулярная масса—104,056. Массо-	Компонент растворов обезврежи-

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
технический, I сорт. Светло-желтый раствор. Допускается присутствие твердой фазы в виде кристаллов. Тара — гуммированные цистерны, а также стеклянные бутыли емкостью 20—30 л	вая доля основного вещества в пересчете на SO_2—не менее 24%. Массовая доля сульфита натрия в пересчете на SO_2 — не более 0,5 %, железа в пересчете на FeO—не более 0,005%	вания
Натрия гидроокись NaOH. ГОСТ 4328—77, ч. Белые чешуйки, куски или цилиндрические палочки с кристаллической структурой на изломе; сильно гигроскопичен, хорошо растворим в воде и спирте; быстро поглощает из воздуха углекислоту и воду и постепенно переходит в углекислый натрий. Растворимость в воде при 20 °С—1070 г/л. Плотность — 2,13 г/см³. Тара — стеклянные или полиэтиленовые банки	Молекулярная масса—39,997. Массовая доля основного вещества — не менее 97%. Примеси, %, не более: Na_2CO_3—1,5; хлориды—0,0250; сульфаты—0,020 и др.	Щелочесодержащий компонент растворов химического серебрения и химического меднения, компонент растворов акселерации
Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат $C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$. ГОСТ 8864—71 (СТ СЭВ 1754—79), ч. Белый или белый с желтоватым либо сероватым оттенком кристаллический порошок. Тара — стеклянные банки вместимостью 5—250 г	Молекулярная масса—225,31. Массовая доля основного вещества — не менее 98%. Примеси, %, не более: NaOH—0,4	Стабилизатор в растворах химического получения покрытий
Натрия пиросульфит (метабисульфит натрия) $Na_2S_2O_5$. ГОСТ 11683—76, технический. Кристаллический порошок белого или слабо-желтого цвета. Тара — полиэтиленовые мешки, помещаемые в бумажные мешки	Молекулярная масса—190,097. Общая массовая доля SO_2— не менее 62,3% (в пересчете на $Na_2S_2O_5$— не менее 92,5%). Примеси, %, не более: Fe —0,015; нерастворимые в воде вещества —0,10; As—0,0001	Компонент растворов обезвреживания

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. СТ СЭВ 223—75, ч. Бесцветные кристаллы. Растворимость—70 г в 100 г воды при 20 °С. Тара — банки из полиэтилена	Молекулярная масса — 248,18. Массовая доля основного вещества — не менее 98,5%. Примеси, %, не более: вещества, нерастворимые в воде,—0,01; SO_4^{2-}—0,15; S^{2-}—0,001; Ca—0,01; Pb—0,002; Fe—0,001; H_2SO_4—0,005; NaOH —0,016	Стабилизатор в растворах химического получения покрытий
Никель двухлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. ГОСТ 4038—79, ч. Кристаллы светло-зеленого цвета, слегка выветривающиеся на сухом и расплывающиеся на влажном воздухе. Растворимость в воде — до 400 г/л. Упаковка—стеклянные или полиэтиленовые пакеты или мешки вместимостью до 35 кг	Молекулярная масса—237,70. Массовая доля основного вещества — не менее 97%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества—0,01; SO_4^{2-}—0,01; Fe— 0,001; Co—0,002; Cu —0,002; Pb—0,001; Zn—0,05; Na+Ca+ +K+Mg—0,07	Металлосодержащий компонент в растворах химического никелирования, хлорсодержащий компонент в электролитах никелирования, добавка в растворах химического меднения
Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. ГОСТ 4465—74, ч. Кристаллы изумрудно-зеленого цвета, растворимые в воде, выветривающиеся на воздухе. Тара — стеклянные банки, полиэтиленовые пакеты или мешки	Молекулярная масса—280,86. Массовая доля основного вещества — не менее 97%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества — 0,02; Cl^-—0,01; N— 0,02; K+Na+Ca+Mg —0,2; Fe—0,004; Co— 0,2; Zn—0,05; Cu— 0,005; Pb—0,005	Металлосодержащий компонент растворов химического никелирования
Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. ГОСТ 2665—73, технический. Кристаллическое вещество темно-зеленого цвета. Растворимость в воде — 460 г/л при 20 °С, 570 г/л —при 50° С. При попадании в организм человека оказывает канцерогенное и общетоксиче-	Молекулярная масса—280,86. Массовая доля никеля и кобальта — не менее 20,6%. Примеси, %, не более: Pb^+—0,001; Zn^{2+}—0,004; Fe^{2+}, Fe^{3+}—0,003; Cu^{2+}— 0,003; Ca^{2+}—0,2; Cl^- —0,1	Металлосодержащий компонент электролитов никелирования

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
ское действие. Тара — деревянные бочки, картонно-навивные барабаны, специальные контейнеры		
Никель сульфаминовокислый (никель-II-сульфамат) $Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$. ТУ 6-09-4032—75, ч	Молекулярная масса—322,92. Массовая доля основного вещества—50 –60%	Металлосодержащий компонент сульфаминовых электролитов никелирования
Никель сульфаминовокислый (никель-II-сульфамат) $Ni(SO_3NH_2)_2 \cdot 4H_2O$. ТУ 6-09-2350—78, ч. Кристаллический порошок голубого цвета с зеленоватым оттенком. Растворим в воде, нерастворим в спирте, ацетоне, токсичен. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки вместимостью 100—5000 г	Молекулярная масса—322,92. Массовая доля основного вещества — не менее 98%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества — 0,01; SO_4^{2-} (в пересчете на $NiSO_4$) 0,3; Fe—0,003; Cu—0,005	Металлосодержащий компонент сульфаминовых электролитов никелирования
Олово гранулированное. ТУ 6-09-2704—78, ч. Гранулы серебристо-белого цвета. Тара — мешки хлопчатобумажные	Молекулярная масса—118,69. Массовая доля основного вещества — не менее 99,58%	Стабилизатор растворов сенсибилизации
Олово двухлористое водное $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. ГОСТ 36—78, ч. Бесцветные кристаллы, растворимые в воде, спирте, ацетоне, эфире. Тара — стеклянные или полиэтиленовые банки	Молекулярная масса—225,626. Массовая доля основного вещества — не менее 97%	Компонент растворов сенсибилизации и активирования
Палладий двухлористый $PdCl_2$. ТУ 6-09-2025—84, ч. Кристаллический порошок коричневого цвета, растворим в слабо подкисленной воде. Тара — стеклянные ампулы или банки вместимостью до 100 г	Молекулярная масса—177,30. Массовая доля Pd — не менее 59%	Компонент растворов активирования диэлектриков
Пирогаллол (1, 2, 3-трioксибензол) $C_6H_3(OH)_3$. ТУ 6-09-4745—79, ч. Бе-	Молекулярная масса—126,11. Массовая доля основного ве-	Восстановитель ионов серебра в растворах химического серебрения

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
лый кристаллический порошок, растворимый в воде, спирте, эфире. Тара — банки стеклянные или полиэтиленовые	щества — не менее 98,5%	ческого серебрения
Препарат ОС-20. ГОСТ 10730—82, технический. Воскообразные чешуйки или твердая масса от светло-желтого до желтого цвета. Тара — стальные бочки емкостью 100—200 л с двойными полиэтиленовыми вкладышами, бумажные мешки или картонные барабаны с внутренними полиэтиленовыми мешками	Смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов. Массовая доля основного вещества с учетом влаги—100%	Эмульгатор в растворах обезжиривания
Препарат «Хромин». ОСТ 6-02-28—82. Кристаллическая соль, мало растворимая в холодной воде, эфире, ацетоне, хорошо растворимая в горячем спирте. Выпускается в виде таблеток. Поверхностное натяжение электролита с добавкой «Хромина» — не более 33 мН/м. Тара — полиэтиленовые банки вместимостью 2 и 5 кг	Массовая доля кристаллического ПАВ — перфторалкилциклогексансульфоната — 30—40%; Na_2CO_3 и $NaHCO_3$—60—70%	Поверхностно-активное вещество электролитов хромирования
Сахар-рафинад. ГОСТ 22—78. Кристаллы белого цвета, допускается голубоватый оттенок, сладкий, без посторонних привкуса и запаха. Растворимость в воде — 179 г при 0 °С и 487 г — при 100 °С в 100 мл	Массовая доля сахарозы—99,9%	Восстановитель ионов серебра в растворах химического серебрения
Сахарин $C_6H_4SO_2NHCO$. ТУ 64-6-126—80. Белый или слегка желтый кристаллический порошок, без запаха, чрезвычайно сладкий. Не оказывает вредного воздействия на	Молекулярная масса—183,18. Массовая доля основного вещества (имида-о-сульфобензойной кислоты) — не менее 95%; золы — не более 0,2%	Блескообразующая добавка электролитов никелирования

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
организм человека, выносится с мочой в неизмененном виде. Упаковка — пакеты по 5—20 кг из полиэтиленовой пленки, вложенные в пакеты или мешки из бумаги	и влаги — не более 1%	
Селен. ГОСТ 10298—79, технический, марка СТ0, СТ1 или СТ2. Порошок или гранулы. Тара — полиэтиленовые мешки	Молекулярная масса—78,96. Массовая доля основного вещества в селене марок, %, не менее: СТ0 — 99,5; СТ1—99; СТ2 —97,5. Примеси в селене марки СТ2, %, не более: Fe—0,5; Cu —0,05; Pb—0,05; Hg —0,05; Te—0,5; As— 0,05; S—0,5	Стабилизатор в растворах химического меднения
Серебро азотнокислое $AgNO_3$. ГОСТ 1277—75, ч. Бесцветные кристаллы с растворимостью в воде при 20 °С — 2225 г/л. Плотность — 4,35 г/см³. Разлагается под действием света. Тара — стеклянная окрашенная. Хранится и растворяется в темном месте	Молекулярная масса—169,87. Массовая доля основного вещества — не менее 99,7%. Вредные примеси отсутствуют	Серебросодержащий компонент растворов химического серебрения, компонент растворов активирования
Сода кальцинированная Na_2CO_3. ГОСТ 5100—85, техническая. Белый кристаллический порошок с растворимостью 21,8 г в 100 г воды при 20 °С. Плотность — 2,53 г/см³. Тара — многослойные бумажные мешки	Молекулярная масса —105,99. Массовая доля основного вещества — не менее 99%	Компонент растворов обезжиривания
Соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$. ГОСТ 10652—73, ч. Белый кристаллический порошок или кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в воде и очень	Молекулярная масса—372,24. Массовая доля основного вещества — не менее 98,5%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества —0,020; Fe—0,0050; Cu—0,0050; Pb— 0,0050	Комплексообразователь в растворах химического меднения

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
слабо растворимые в спирте. Тара — стеклянные банки вместимостью до 1 кг		
Спирт этиловый ректификированный C_2H_5OH. ГОСТ 5962—67, ч. Прозрачная жидкость, без посторонних частиц, бесцветная, без привкуса и запаха посторонних веществ. Плотность — 0,7893 г/см³	Молекулярная масса—46,07. Массовая доля основного вещества — не менее 96%	Растворитель йода для растворов химического серебрения, компонент электролитов меднения
Тиомочевина $(NH_2)_2CS$. ГОСТ 6344—73, ч. Блестящие бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и при нагревании — в спирте. Тара — банки стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые, пакеты из полиэтиленовой пленки. Гарантийный срок хранения — 1 год со дня изготовления	Молекулярная масса—76,12. Массовая доля основного вещества—не менее 97,5%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества—0,010; SO_4^{2-}—0,020; CNS^-— 0,010; Pb—0,0050	Стабилизатор растворов химического никелирования и химического меднения
Тринатрийфосфат $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. ГОСТ 201—76, технический. Порошок белого цвета. Растворимость в воде при 20 °С — 280 г/л. Плотность — 1,62 г/см³. Тара — многослойные бумажные или полиэтиленовые мешки	Молекулярная масса—380,13. Массовая доля основного вещества — не менее 95%	Компонент растворов обезжиривания
Формалин HCOH. ГОСТ 1625—75 (СТ СЭВ 2337—80), технический, высший сорт. Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. При хранении допускается образование мути или белого осадка, растворимого при температуре не выше 40° С. Тара—стеклянные или полиэтиленовые бутыли, бочки или бидоны	Молекулярная масса—30,03. Массовая доля основного вещества — 37±0,5%; метилового спирта — 5—8 (в зимний период—до 11%); железа —не более 0,0001%; кислот в пересчете на муравьиную — не более 0,02%	Восстановитель в растворах химического меднения и химического серебрения

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Фталимид (фталевой кислоты имид) $C_6H_4(CO)_2NH$. ТУ 6-09-3635—75, ч. Белый кристаллический порошок с сероватым или желтоватым оттенком без механических примесей. Растворимость в воде — 0,06% при 25 °С. Тара - банки стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые, мешки из полиэтиленовой пленки	Молекулярная масса — 147,18. Массовая доля основного вещества —не менее 99 %. Примеси, %, не более: сульфаты — 0,1; тяжелые металлы —0,001	Добавка к электролитам никелирования
Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. ГОСТ 4174—77, ч. Белый кристаллический порошок или кристаллы, выветривающиеся на сухом воздухе, растворимый в воде и нерастворимый в спирте, раздражающе действует на кожные покровы и слизистые оболочки. Тара — стеклянные, полиэтиленовые или пропиленовые банки вместимостью до 5 кг	Молекулярная масса—287,54. Массовая доля основного вещества — не менее 98%. Примеси, %, не более: нерастворимые в воде вещества —0,010; NH_4^+ —0,020; NO_3^- —0,0050; Cl^- — 0,0050; Fe —0,0010; Na+Ca—0,060; As— 0,00030; Cu—0,0050; Pb — 0,005	Компонент раствора сорбции
Эмаль АС-588. ТУ 6-10-936—77, черная электропроводная, наносится пневмораспылителем или кистью. Время высыхания эмали до III степени при 20±2 °С — не более 1 ч. Адгезия покрытия — не более 2 баллов. Твердость покрытия по маятниковому прибору — не менее 0,4 условной единицы. Тара для суспензии из карбонильного никеля — банки из белой жести емкостью 1 л, для раствора БМК-5 — банки из белой жести емкостью 8 л или фляги (алюминиевые либо луженые). Гарантийный	Включает два компонента: суспензию карбонильного никеля в растворе смолы АС и 25%-й раствор смолы БМК-5, смешиваемых перед употреблением в соотношении по массе 100:21. Содержание нелетучих веществ: в эмали -71—76%; в суспензии карбонильного никеля — 82,5—85,5; в растворе смолы БМК-5—23—27%	Получение электропроводного подслоя на поверхностях стекла, пластмасс и других диэлектриков

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
срок хранения эмали в полуфабрикатах — 6 месяцев со дня изготовления		
Эмаль ХС-928. ТУ 6-10-1180—76, черная электропроводная. Плотность эмали—1,875 г/см³, пленки—2,21 г/см³. Стабильность эмали после добавления к полуфабрикату отвердителя ДГУ или ДГУ 65/35 (70%-го) при 20±2 °С — не менее 7 ч. Тара для полуфабриката — банки из белой жести емкостью 1 л. Гарантийный срок хранения полуфабриката эмали — 6 месяцев со дня изготовления. Наносится пневмораспылителем или кистью	Состоит из двух компонентов: суспензии карбонильного никеля в растворе сополимера А-15-0 в смеси органических растворителей и отвердителя ДГУ или ДГУ 65/35, смешиваемых перед употреблением в соотношении по массе: 100:5,5. Содержание нелетучих веществ в полуфабрикате эмали—70—76 %	Получение электропроводного подслоя
Эмаль ХС-5141. ТУ 6-10-1778—80, черная электропроводная. Двухкомпонентная система, состоящая из полуфабриката эмали и отвердителя ДГУ, смешиваемых за 30 мин до применения. Поставляется комплектно: на 1000 кг полуфабриката эмали—29 кг отвердителя ДГУ (70%-го) или ДГУ 65/35 (70%-го). Наносится пневмораспылителем. Время высыхания до III степени при 20±2 °С — не более 1 ч. Плотность: эмали — 2,07±0,5 г/см³, пленки — 2,35±0,05 г/см³. Стабильность эмали после добавления отвердителя при 20±2 °С — 8 ч. Тара для полуфабриката эмали — банки из белой жести емкостью 1 л	Полуфабрикат эмали состоит из суспензии никелевого порошка в растворе сополимеров А-15 и А-15-0 в смеси органических растворителей: ацетона, ксилола, бутилацетата и циклогексанона. Содержание нелетучих веществ в полуфабрикате эмали —72±2%	Получение электропроводного подслоя на стеклотекстолите и других диэлектриках

Продолжение табл. 51

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Эмаль АК-562. ТУ-6-10-1652—78, черная электропроводная. Плотность эмали—1,6—1,7 г/см³, пленки — 2,1—2,2 г/см³. Вязкость эмали по ВЗ-4 при 20 °С—18—30. Время высыхания до III степени при 20±2 °С — не более 1 ч. Твердость пленки по маятниковому прибору М-3—0,35 условной единицы. Удельное объемное электрическое сопротивление эмали в исходном состоянии — не более $7 \cdot 10^{-1}$ Ом·см. Наносится пневмораспылителем или кистью. Перед применением эмаль тщательно перемешивают и доводят разбавителем Р-5 до рабочей вязкости. Тара — банки из белой жести емкостью 1 л	Дисперсия карбонильного никеля и графита в растворе акриловой смолы АС. Содержание нелетучих веществ—61±3%	Получение электропроводного подслоя на металлической и диэлектрической основе (стекле, керамике и других материалах)

52. Аноды

Наименование	Характеристика	Состав
Медные марки М1 или АМФ, ГОСТ 767—70	Толщина—2—15 мм; ширина—75—1000 мм; длина—300—2000 мм	Массовая доля основных компонентов в марке АМФ, %: Р—0,03—0,16; Cu—остальное. Примеси, %, не более: Bi—0,001; Sb—0,002; As—0,002; Fe—0,005; Ni—0,002; Pb—0,005; Sn—0,002; S—0,005; O—0,05; Zn—0,005; Ag—0,003 (всего примесей—0,10)
Медные с фосфором марки МФ, ТУ 48-21-5045—80	Толщина—10±3 мм; ширина—25±3 мм; длина—25±3 мм	Массовая доля основных компонентов, %: Р—0,03—0,06; Cu+Ag—не менее 99,9. Примеси, %, не более: Bi—0,001; Sb—0,002; As—0,002; Fe—

Продолжение табл. 52

Наименование	Характеристика	Состав
		0,002; Ni—0,002; Pb—0,005; Sn—0,002; S—0,004; Zn—0,004 (всего примесей—0,10)
Никелевые, ТУ 48-3-40—76	Рубленые квадратные пластины с габаритными размерами $25 \pm 5 \times 25 \pm 5 \times 5^{+5}_{-3}$ мм из никеля марки Н-1 или Н-1у—ГОСТ 849—70 (СТ СЭВ 952—78)	Массовая доля никеля и кобальта в марке, %, не менее: Н-1у — 99, 95; Н-1—99, 93. Примеси в марке Н-1, %, не более: Fe—0,01; S—0,001; Cu—0,02; C—0,01; Zn—0,001; Pb—0,001; Cd—0,001
Никелевые горячекатаные обычного качества или непассивирующиеся, ГОСТ 2132—75	Прямоугольные толщиной 4—12 мм; шириной—100—600 мм; длиной—400—2000 мм и овальные сечением 80×35 мм, длиной—400—1200 мм. Аноды обычного качества — из никеля марок НПА1 и НПА2, непассивирующиеся — из никеля марки НПАН по ГОСТ 492—73 (СТ СЭВ 1257—78)	Массовая доля никеля и кобальта в марке, %, не менее: НПА1—99,7; НПА2—99; НПАН—99,4. В никеле марки НПАН, %: Cu—0,01—0,10; O—0,03—0,3; S—0,002—0,01. Примеси в никеле марки НПА2, %, не более: Fe—0,25; Si—0,15; Cu—0,15; S—0,005; C—0,1; Mg—0,10; Mn—0,10 (всего—1,0)
Свинцово-сурьмянистые нерастворимые для хромирования, ГОСТ 1292—81 (СТ СЭВ 1256—78)	Отливают по требуемым размерам непосредственно в цехе	Массовая доля сурьмы в сплаве марки ССу1—3,8—6% и примесей—не более 0,15%
Оловянные марки 01, ГОСТ 860—75	Отливают по требуемым размерам непосредственно в цехе	Массовая доля олова — не менее 99,9%, примесей — не более 0,1%, в том числе, %, не более: Pb—0,04; Cu—0,01; As—0,01; Fe—0,009; Bi—0,015; Sb—0,015
Серебряные марки Ср999,9Ап, ГОСТ 25474—82	Прямоугольные толщиной 2—10 мм; шириной—50, 100 и 150 мм; длиной—100, 200 и 300 мм	Массовая доля серебра—не менее 99,99%, примесей—не более 0,01%, в том числе, %, не более: Cu—0,008; Pb—0,001; Fe—0,002; Sb—0,001; Bi—0,0005; Te—0,002; Pd—0,001; Mn—0,001

Продолжение табл. 52

Наименование	Характеристика	Состав
Золотые марки Зл999,9Ан, ГОСТ 25475—82	Прямоугольные толщиной 0,1—5 мм; шириной—50, 100, 150 и 200 мм; длиной—100, 200 и 300 мм	Массовая доля золота — не менее 99,99%, примесей—не более 0,01 %, в том числе, %, не более: Pb—0,002; Fe—0,002; Sb —0,001; Bi—0,001; Cu—0,007; Ag—0,008
Нерастворимые из стали марки 12Х18Н9Т для золочения	Нарезают в цехе по требуемым размерам	Листовая сталь, ГОСТ 5632—72

53. Вспомогательные материалы для процессов химико-гальванического нанесения покрытий

Наименование	Назначение	ГОСТ
Амперметры и вольтметры	Измерение силы тока и напряжения	8711—78
Бельтинг хлопчатобумажный фильтровальный	Фильтрование растворов с pH=5—10, изготовление анодных чехлов	332—69
Бумага:		
индикаторная универсальная	Измерение кислотности растворов	ТУ 6-09-1181—76
индикаторная «Рифан»	Измерение кислотности растворов	ТУ 6-09-3410—83
фильтровальная лабораторная	Фильтрование растворов	12026—76
Бутыли стеклянные	Хранение химических реактивов	14182—80
Бязь хлопчатобумажная	Протирка деталей	11680—76
Вата медицинская гигроскопическая	Тампонирование поверхности растворителями	5556—81
Ветошь обтирочная	Обтирка приспособлений, оборудования	5354—79
Вода дистиллированная	Окончательная промывка, приготовление растворов и электролитов	6709—72
Водорода перекись	Очистка растворов и электролитов	177—77
Грунтовка АК-091	Грунтовка подвесок перед нанесением пластизоля	ТУ 6-10-945—79
Добавка антипиттинговая НИА-1	Устранение питтинга при никелировании	ТУ 6-14-215—84
Калий марганцовокислый	Очистка растворов и электролитов	20490—75
Катиониты, сульфоуголь	Получение обессоленной воды	5696—74
Кислота азотная концентрированная	Удаление дефектных покрытий и чистка ванн химических покрытий	701—78
Кислота сульфаминовая (амидосульфокислота)	Корректирование значения pH сульфаминовых электролитов	ТУ 6-03-381—80
Кислота фосфорная пиро	Корректирование пирофосфорнокислых электролитов меднения	5653—75
Крошка мраморная электротехническая	Подводное шлифование и полирование	16426—81
Круги войлочные	Шлифование и полирование поверхности деталей	10684—75
То же	Полирование поверхности стекла	11764—76
Материалы абразивные, шлифовальные, микропорошки	Шлифование и полирование поверхностей деталей	3647—80
Натриевая соль додецилсульфокислоты (натрия лаурилсульфат)	Устранение питтинга при никелировании	ТУ 6-09-64—75
Никель углекислый основной	Корректирование значения pH электролитов никелирования	4466—78

Продолжение табл. 53

Продолжение табл. 53

Наименование	Назначение	ГОСТ
Песок кварцевый	Гидропескоструйная обработка деталей	4417—75
Пластикат марки пластизоль Д-2А	Изоляция подвесок и приспособлений	ТУ 6-01-900—76
Пластикат поливинилхлоридный	Футеровка ванн, изоляция подвесок и деталей	5960—72
Пленка полиэтиленовая	Изоляция подвесок и деталей	10354—73
Состав ХП-2	То же	ТУ6-10-11-484—84
Сталь марки 12Х18Н9Т	Изготовление контактных элементов подвесок и приспособлений	5632—72
Сукно шинельное	Изготовление фильтров и полировальных кругов	6621—72
Сульфирол-8	Предотвращение образования питтинга при никелировании	9882—77
Термометры стеклянные:		
технические	Измерение температуры растворов	2823—73 (СТ СЭВ 2944—81)
жидкостные (ртутные)	То же	9177—74
Титан марки ВТ1-00 или ВТ1-0	Изготовление контактных элементов подвесок, анодных корзин, крючков и т. п.	19807—74
Ткань:		
фильтровальная из стеклянных нитей	Фильтрование агрессивных растворов	10146—74
фильтровальная хлориновая	Фильтрование кислых электролитов и изготовление анодных чехлов	20714—75
фильтровальная полипропиленовая ТТ-896[6]	То же	ТУ 17-04-14—81
Уголь активный древесный дробленый марки БАУ	Очистка электролитов	6217—74

Продолжение табл. 53

Наименование	Назначение	ГОСТ
Уголь активный КАД —молотый	То же	ТУ 6-16-2345—79
Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный	«	4453—74
Уголь осветляющий древесный активный ОУ-Э	Очистка преимущественно кислых электролитов блестящего меднения	ТУ 6-16-2408—80
Фланель хлопчатобумажная	Изготовление секций полировальных кругов	7259—77
Шкурка шлифовальная бумажная водостойкая	Зачистка контактов, шлифование поверхностей	10054—82
Электрокорунд М-40	Шлифование, зачистка поверхностей	3647—80

54. Растворители

Группа	Характеристика	Растворители, входящие в группу	ГОСТ или ТУ
Особо опасные легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ)	Температура вспышки паров в закрытом тигле ниже −18 °С	Ацетон	2768—79
		Бензин:	
		Б—70	1012—72
		А-72, А-74	2084—77
		«Галоша»	443—76
Опасные ЛВЖ	Температура вспышки паров в закрытом тигле от −18 до +23 °С	Бензол	8448—78
		Растворители:	
		646, 648	18188—72
		Р-4	7827—74
		Спирт этиловый	5962—67
		Керосин	4753—68
		Уайт-спирит	3134—78
ЛВЖ, опасные при повышенной температуре	Температура вспышки паров в закрытом тигле от 23 до 61 °С	Скипидар	1571—82
Трудногорючие вещества	Могут возгораться при действии источника зажигания, но не способны к самостоятельному горению после его удаления	Трихлорэтилен	9976—83
		Метилен хлористый	9968—73
		Метилхлороформ (1,1,1-трихлорэтан)	ТУ 6-01-828—80

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М., 1985. 288 с.

Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л., 1985. 103 с.

Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: В 2 т. М., 1985. Т. 1. 240 с.; Т. 2. 248 с.

Гольдберг М. М., Корюкин А. В., Кондрашов Э. К. Покрытия для полимерных материалов. М., 1980. 288 с.

ГОСТ 9.305—84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М., 1985. 181 с.

Дарьина Л. М. Металлизация пластмассовых деталей // Обмен опытом в радиопром-сти. 1982. № 1. С. 26—27.

Ильин В. А. Металлизация диэлектриков. Л., 1977. 80 с.

Ильин В. А. Технология изготовления печатных плат. Л., 1984. Вып. 9. 77 с.

Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. Киев, 1976, 254 с.

Казначей Б. Я. Гальванопластическое изготовление изделий и инструмента // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1980. Т. 25. № 2. С. 192—202.

Коротин А. И. Технология нанесения гальванических покрытий. М., 1984. С. 43—64.

Левинзон А. М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа. М.— Л., 1983. 67 с.

Лобанов С. А. Практические советы гальванику. Л., 1984. С. 158—220.

Лукаш С. А., Жукова Ю. И. Способ регенерации отработанного раствора: А. с. 1186696 СССР: С 23 С 18/28.

Луняцкас А. М., Шалкаускас М. И., Торозайте Р. К. Раствор для химического никелирования: А. с. 522278 СССР: С 23 С 3/02.

Луняцкас А. М., Шалкаускас М. И., Торозайте Р. К. Химическое никелирование пластмасс в аммиачном растворе: Исслед. в обл. электроосаждения металлов. Вильнюс, 1976. С. 201—203.

Металлизация АБС-пластиков химико-гальваническим способом. Обзор. информ.: сер. Полимеризац. пластмассы. М., 1978. 25 с.

Оршанский Р. Б., Кукоев Г. А., Балакин Ю. П. и др. Декоративная отделка изделий химико-гальванической металлизацией // Пласт. массы. 1979. № 3. С. 41—42.

Парамонкова Т. В., Бурдейная Т. А., Данюшина А. М. Нанесение металлических покрытий на АБС-пластики гальваническим методом // Пласт. массы. 1974. № 8. С. 31—33.

Парамонкова Т. В., Николаев А. Ф., Золотова В. И. и др. Металлизация АБС-пластика // Пласт. массы. 1978. № 12. С. 33—34.

Петретите Л. И., Розовский Г. И., Шалкаускас М. И. и др. Применение раствора прямого активирования для декоративной и функциональной металлизации пластмасс // Пр-во и перераб. пластмасс и синтетич. смол. М., 1976. С. 36—37.

Пивоварова А. В. Получение проводящих слоев серебра на полимерных материалах для целей гальванопластики // Металлизация диэлектриков и пластмасс. Л., 1982. С. 22—26.

Пишин С. В., Бакаев В. В. и др. Причины снижения работоспособности трилонатных растворов химического меднения // Защита металлов. 1983. № 4. С. 636—639.

Ставницер И. И., Клецко И. П., Давыдова Н. Г. Применение эмульсий органических растворителей для улучшения адгезии гальванопокрытий к поверхности пластмасс // Новые достижения в технологии химико-гальванической металлизации пластмасс. Киев, 1977. С. 8—9.

Ставницер И. И., Эйчис А. П., Давыдова Н. Г. Гальваническая металлизация пластмасс с применением токопроводящего подслоя сульфида меди // Технолог. и организ. пр-ва. 1978. № 1. С. 56—57.

Ставницер И. И., Янтовская Н. В., Шаблий О. М. Декоративная гальваническая металлизация пластмасс // Покрытие металлов пластмассами и металлизация пластмасс в машиностроении: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. Т. 1. М., 1980. С. 38—40.

Строгая Г. М., Юдина Т. Ф. Процесс химического никелирования из аммиачного раствора // Новейш. достиж. в обл. электрохим. обраб. поверхн. металлов: Тр. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. М., 1977. С. 133—136.

Уханов С. И., Долгов Ю. А. и др. Раствор совмещенного активатора со сниженной концентрацией хлористого палладия // Обмен опытом в радиопром-сти. 1985. № 1. С. 34—35.

Федулова А. А., Котов Е. П., Явич Э. Я. Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. М., 1981. 136 с.

Химико-гальваническая металлизация АБС-пластиков: Сб. науч. тр. Л., 1979. 62 с.

Чугурова Г. И. Технология химико-гальванической металлизации пластмасс. Киев, 1981. 112 с.

Шалкаускас М. И., Вайкутите А. Ю., Парамонкова Т. В. Влияние загрязнений поверхности пластмасс на их металлизируемость // Тр. АН Лит. ССР, сер. Б. 1977. № 5 (102). С. 53—56.

Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1972. С. 1—168; То же, 2-е изд., перераб., 1977. 168 с.; То же, 3-е изд., перераб., 1985. 144 с.

Шалкаускас М. И. Металлизация пластмасс и диэлектриков // Журн. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1980. № 2. С. 188—192.

Шалкаускас М. И., Жебраускас А. И., Баранаускас М. А. и др. Улучшение травимости пластмасс перед металлизацией // Тр. АН Лит. ССР, сер. Б. 1976. № 3 (94). С. 65—69.

Шишова И. С., Листков В. М., Горбачевская И. Я. Литье под давлением АБС-пластиков. Л., 1977. 18 с.

Шпаков Г. И., Уханов С. И., Катенко Г. П. Снижение концентрации хлористого палладия в растворе совмещенного активатора // Обмен опытом в радиопром-сти. 1983. № 3. С. 25—26.

Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л., 1981. С. 199—210.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
Гальванические покрытия диэлектриков . 5
Свойства диэлектриков с покрытиями . 5
Применение гальванопокрытий диэлектриков 9
Особенности технологии получения покрытий 13
Диэлектрики, используемые для нанесения покрытий 13
Прочность сцепления 17
Конструирование деталей 19
Переработка пластмасс 19
Стадии технологического процесса . 26
Подготовка поверхности 27
Механическая подготовка 27
Обезжиривание 28
Предтравление 30
Травление 33
Обезвреживание 40
Активация поверхности 42
Способы активации 42
Сенсибилизация 44
Активирование 47
Прямое активирование 49
Акселерация 55
Регенерация благородных металлов . 56
Электропроводный подслой 58
Способы получения 58
Химическое никелирование 60
Химическое меднение 67
Химическое серебрение 86
Неметаллический электропроводный подслой 100
Гальванические покрытия 104
Специфика нанесения 104
Меднение 107
Никелирование 116
Хромирование 132
Нанесение покрытий насыпью на детали из пластмасс 139
Оборудование 144
Контроль качества покрытия 145
Применяемые материалы 146
Использованная литература 174

Николай Федорович Мелащенко

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Справочник

Заведующий редакцией Д. В. Василенко. Редактор Т. С. Кашкан. Художник И. М. Андрианов. Художественный редактор А. И. Инкин. Технический редактор И. П. Кастецкая. Корректоры Ю. Ц. Карпович, Г. Б. Красовская.

ИБ № 3358

Сдано в набор 22.08.86. Подписано в печ. 10.04.87. АТ 08108. Формат 84×108$^{1}/_{32}$. Бумага тип. № 1. Гарнитура новогазетная. Высокая печать. Усл. печ. л. 9,24. Усл. кр.-отт. 9,55. Уч.-изд. л. 7,83. Тираж 10 000 экз. Зак. 1166. Цена 45 к.

Ордена Дружбы народов издательство «Беларусь» Государственного комитета БССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 220600, Минск, проспект Машерова, 11.

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КП Белоруссии. 220041, Минск, Ленинский проспект, 79.